

**Versuche zur Darstellung
von Nickel(0)-Carbenkomplexen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

BERND MARCZINKE

aus Velbert

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0046

**Versuche zur Darstellung
von Nickel(0)-Carbenkomplexen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

BERND MARCZINKE

aus Velbert

1988

Referent:

Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent:

Prof. Dr. F.-G. Klärner

Tag der mündlichen Prüfung:

28.06.1988

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von
Professor Dr. G. Wilke am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim a. d. Ruhr in der Zeit von August 1985 bis Dezember 1987.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. G. Wilke,
meinem verehrten Doktorvater, danke ich herzlich für die
Einführung in das Arbeitsgebiet, für viele Anregungen und
Diskussionen sowie für die mir stets gewährte freundliche Unterstützung.

Für die Vermessung und Hilfe bei der Interpretation der
NMR- und IR-Spektren sowie für die Durchführung der
MS- und GC-Analysen danke ich den Herren
Prof. Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott, Dr. K. Seevogel,
Dr. D. Henneberg, Priv. Doz. Dr. G. Schomburg
sowie ihren Mitarbeitern.

Herrn Oliver Dördelmann und Herrn Thomas Blenkins gilt mein Dank
für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Allen Mitarbeitern und Kollegen, die zum Gelingen dieser
Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle gedankt.

Der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie
danke ich für die Gewährung eines Kekulé-Stipendiums.

Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Für meine Eltern, die mir
mein Wunschstudium ermöglicht haben

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

1.	Einleitung	1
1.1	Struktur und Synthese von Carbenkomplexen	4
2.	Aufgabenstellung	9
3.	Umsetzungen koordinierter Isocyanide mit Nucleophilen	
3.1	Einführung	13
3.2	Reaktionen von $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ mit Nucleophilen	17
3.2.1	Umsetzungen mit Aminen und Alkoholen	17
3.2.2	Umsetzung mit Lithium-N,N-dimethylamid	17
3.2.3	Umsetzung mit n-Butyllithium	18
3.2.4	Umsetzung mit Phenyllithium	21
3.3.1	Carbensynthesen über Metall-Nitrilide	21
3.3.2	Umsetzung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit LiCH_2NC	22
3.3.3	Darstellung von $(\text{TPP})_3\text{NiNCSiMe}_3$ (7)	26
4.	Umsetzungen metallierter Aldimine mit Nickel(0)-olefinkomplexen	
4.1	Einführung	28
4.2	Umsetzung von tert.-Butylisocyanid mit n-Butyllithium und Nickel(0)	
4.3	Umsetzung von Phenyllithium mit tert.-Butylisocyanid	31
4.4	Umsetzungen mit Tris(ethen)nickel	32
4.4.1	Darstellung von Lithium[N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriamin]- (N-1,1-dimethylethylbenzalimin)bis(ethen)nickel(0) 11 und Lithium-bis[N,N'-tetramethylethylendiamin][N-1,1-di- methylethyl(benzalimin)]bis(ethen)nickel(0) 12	32
4.5	Umsetzung mit $\text{Ni}(\text{CDT})$	37
4.6	Umsetzungen mit weiteren Nickel(0)-olefinkomplexen	39



5.	Umsetzung der Aldiminkomplexe 11 und 12 mit Elektrophilen	
5.1	Darstellung von Bis(ethen)[(N-methyl-N-1.1-dimethylethylamino)-(phenyl)carben]nickel(0) (16)	40
5.1.1	Chemische Charakterisierung von 16	44
5.1.2	Oxidation mit Sauerstoff	44
5.1.3	Umsetzung mit Methylisocyanid	44
5.2	Darstellung von Bis(ethen)[(N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (24)	46
5.2.1	Chemische Charakterisierung von 24	48
5.2.2	Oxidation mit Sauerstoff	48
5.2.3	Umsetzung mit tert.-Butylisocyanid	48
5.3	Umsetzung mit Phosphanen	50
5.3.1	Darstellung der Monophosphan(ethen)nickelcarbenkomplexe 27 , 28 und 29	50
5.3.2	Darstellung von Bis(triphenylphosphan)[N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (30)	52
5.4	Umsetzung mit Chelatphosphanen	56
5.4.1	Darstellung von (d ¹ ppe)(^t BuN=C(H)Ph)Ni(0) (33) und (dcpe)(^t BuN=C(H)Ph)Ni(0) (34)	56
5.4.2	Einkristallstrukturanalyse von 33	59
5.4.3	Diskussion des Bildungsmechanismus	62
5.4.4	Bekannte Heteroalkenkomplexe	64
5.4.5	Umsetzung von 24 mit diphos	66
6.	Chemisches Verhalten der Carbenkomplexe	68
6.1	Einführung	68
6.2	Umsetzung mit Nucleophilen	70
6.3	Umsetzung mit Carbonylverbindungen	71
6.4	Umsetzung mit Säuren	71
6.5	Umsetzung mit Olefinen	76

6.5.1	Einleitung	76
6.5.2	Umsetzung mit elektronenarmen Olefinen	77
6.5.3	Darstellung von (η^2 -Acrylsäuremethylester)(ethen) [N-1.1-dimethyl ethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (47)	78
6.6	Zusammenfassung	79
7.	Darstellung der 18e ⁻ -Carbenkomplexe	80
7.1	Einführung	80
7.2	Darstellung von Lithium[N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylen- triamin][(N-1.1-dimethylethyl)(benzalimin)]- (tricarbonyl)nickel(0) (48)	81
7.3	Darstellung der Tricarbonylnickelcarbenkomplexe	83
7.4	Diskussion der IR-Spektren	85
7.5	Darstellung von Dicarbonyl(triphenylphosphan)[(N-1.1-dimethyl- ethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (51)	87
8.	Zusammenfassung	89

Experimenteller Teil

9.1	Lösungsmittel und Reagentien	97
9.2	Analytische Methoden	98
9.2.1	Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ mit n-Butyllithium	99
9.2.2	Oxidation	99
9.2.3	Hydrolyse	100
9.2.4	Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ mit Phenyllithium	101
9.3	Darstellung von Tetrakis(isocyanessigsäure- ethylester)nickel(0)	102
9.4.1	Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl- isocyanid)nickel(0) (5)	103
9.4.2	Darstellung von Tris(triphenylphosphan)(trimethylsilyl- isocyanid)nickel(0) (7)	105
9.5.1	Darstellung von $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{CH}=\text{CH-N}(t\text{-C}_4\text{H}_9)]\cdot\text{Li}^+(\text{PMDTA})$	107
9.5.2	Umsetzung von Phenyllithium mit $^t\text{BuNC}$ und PMDTA	109
9.6.1	Darstellung von Lithium[N,N,N',N'',N''-pentamethylen-di- ethylentriamin][(N-1.1-dimethylethyl(benzaldimin))- bis(ethen)nickel(0) (11)	109
9.6.2	Darstellung von Bis[N,N'-tetramethylethyldiamin]- [N-1.1-dimethylethyl(benzaldimin)]bis(ethen)nickel(0) (12)	111
9.7.1	Darstellung von Lithium[N,N'-tetramethylethyldiamin]- [(E,E,E)-1,5,9-cyclododecatrien]nickel(0)cyanid (13)	113
9.7.2	Darstellung von Lithium[N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriamin]- [(E,E,E)-1,5,9-cyclododecatrien]nickel(0)cyanid (14)	115
9.7.3	Darstellung von Lithium[N,N,N',N'-tetramethylethyldiamin]cyanid	117
9.8.1	Darstellung von Bis(ethen)[(N-1.1-dimethylethyl-N-methylamino)- (phenyl)carben]nickel(0) (16)	118
9.8.2	Umsetzung von 16 mit MeNC	120

9.8.3	Umsetzung von 16 mit Sauerstoff	120
9.9.1	Darstellung von Bis(ethen)[(N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)-carben]nickel(0) (24)	121
9.9.2	Umsetzung von 24 mit Ethen	123
9.9.3	Umsetzung von 24 mit tert.-Butylisocyanid	123
9.9.4	Umsetzung von 24 mit Sauerstoff	123
9.9.5	Umsetzung von 24 mit 1.5-Cyclooctadien	123
9.10.1	Darstellung von (Triphenylphosphan)(ethen)[(N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (28)	124
9.10.2	Darstellung von (Triethylphosphan)(ethen)[(N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (27)	126
9.10.3	Darstellung von (Tricyclohexylphosphan)(ethen)[(N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (29)	128
9.10.4	Darstellung von Bis(triphenylphosphan)[(N-1.1-dimethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (30)	130
9.11.1	Darstellung von [Bis(diisopropylphosphino)ethan][(N-1.1-dimethylethyl)-(benzaldimin)]nickel(0) (33)	133
9.11.2	Darstellung von [Bis(dicyclohexylphosphino)ethan][(N-1.1-dimethylethyl)-(benzaldimin)]nickel(0) (34)	135
9.12	Darstellung von Bis{(ethen)[(N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)-carben]nickel(0)}[μ-bis(diphenylphosphino)ethan] (40)	138
9.13.1	Darstellung von (Triphenylphosphan)(acetato){(N-1.1-dimethylethyl)-(benzaldiminium)]nickel(0) (41)	140
9.13.2	Darstellung von (Triphenylphosphan)(chloro){(N-1.1-dimethylethyl)-(benzaldiminium)]nickel(0) (43)	142
9.13.3	Darstellung von (Triphenylphosphan)(pentafluorphenolato)-[(N-1.1-dimethylethyl)(benzaldiminium)]nickel(0) 42	144
9.13.4	Darstellung von 43 aus Bis(triphenylphosphan)-(ethen)nickel(0)	146

9.13.5	Darstellung von 41 aus Bis(triphenylphosphan)-(ethen)nickel(0)	147
9.14.1	Umsetzung von 24 mit Tetrafluorethen und Triethylphosphan	147
9.14.2	Umsetzung von 24 mit Tetrafluorethen und 2,2'-Bipyridyl	148
9.14.3	Darstellung von (η^2 Acrylsäuremethylester)(ethen) [(N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (47)	148
9.15.1	Darstellung von Lithium[N,N,N',N'',N'''-pentamethylendiethylentriamin][N-1.1-dimethylethyl(benzaldimin)]-(tricarbonyl)nickel(0) (48)	149
9.15.2	Darstellung von Tricarbonyl[(N-1.1-dimethylethyl-N-methylamino)-(phenyl)carben]nickel(0) (49)	151
9.15.3	Darstellung von Tricarbonyl[(N-1.1-dimethylethylamino)-(phenyl)carben]nickel(0) (50)	153
9.15.4	Darstellung von Dicarbonyl(triphenylphosphan) [(N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (51)	155
10.	Literaturverzeichnis	158

Abkürzungsverzeichnis

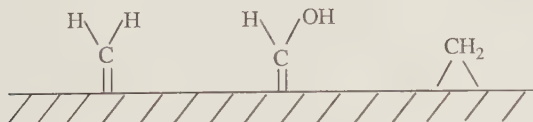
AME	Acrylsäuremethylester
bipy	2,2'-Bipyridin
CDT	(E,E,E)-1,5,9-Cyclododecatrien
COD	1,5-Cyclooctadien
COT	Cyclooctatetraen
Cy	Cyclohexyl
dcpe	Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
DMF	Dimethylformamid
d ⁱ ppe	Bis(diisopropylphosphino)ethan
Hacac	Acetylaceton
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
L	Ligand
m	Multiplett
ÖV	Ölpumpenvakuum
PMDTA	N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin
q	Quartett
s	Singulett
TEEDA	N,N'-Tetraethylethylendiamin
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N'-Tetramethylethylendiamin
TPP	Triphenylphosphan
ü	überlagert

1. Einleitung

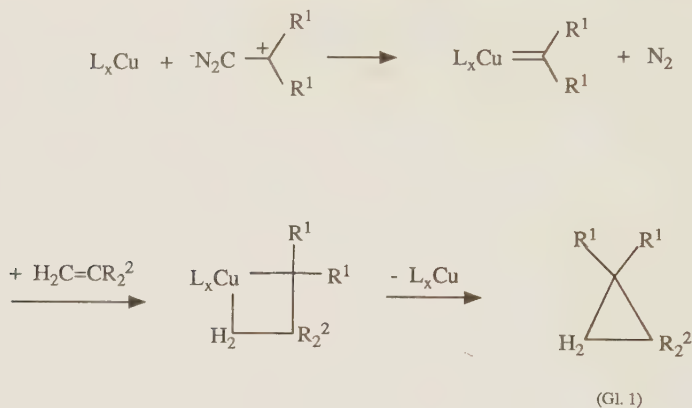
Freie Carbene sind seit langem Gegenstand intensiver theoretischer und experimenteller Untersuchungen. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität konnten freie Carbene bislang jedoch nicht isoliert, sondern nur durch Abfangreaktionen und spektroskopische Methoden nachgewiesen werden.

Nachdem bereits von *L. Tschugajeff* ein Platin(II)-carbenkomplex synthetisiert¹⁾, aber nicht als solcher erkannt worden war²⁾, gelang *E. O. Fischer* und *A. Maasböl*³⁾ im Jahre 1964 die erste Stabilisierung eines Carbens durch Koordination an ein Metallzentrum. Seit dieser Zeit sind vielfältige Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität dieser hochinteressanten Verbindungsklasse unternommen worden. Neben der großen Bedeutung, die Carbenkomplexe als Zwischenprodukte in der Synthese organischer⁴⁾ und metallorganischer⁵⁾ Verbindungen besitzen, werden sie vielfach als Intermediate in katalytischen Reaktionen diskutiert.

1. Bereits Franz Fischer diskutierte bei Überlegungen zum Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese⁶⁾ Carbenkomplex-artige Zwischenstufen wie Oberflächen-hydroxycarbene, Oberflächenmethylene oder überbrückende Oberflächenmethylene.

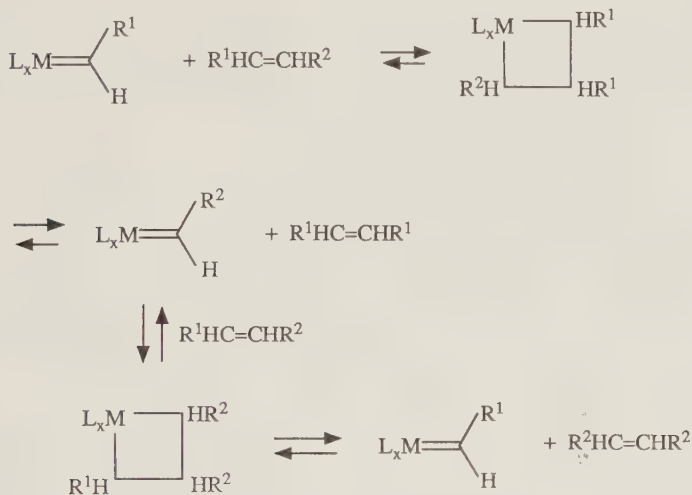


2. Carbenkomplexe wurden bei der katalytischen Umsetzung von Diazoalkanen mit Olefinen zu Cyclopropanen von *W. R. Moser* erstmals als Zwischenstufe angenommen⁷⁾.



3. *M. L. H. Green, K. J. Ivin* und *J. J. Rooney*⁸⁾ formulierten den Mechanismus der Ziegler-Polymerisation von Olefinen mit einer Metallhydrid-carbenspecies als Zwischenprodukt. Dieser Mechanismus gilt heutzutage jedoch als widerlegt⁹⁾.

4. Für die metallkatalysierte Olefinmetathese¹⁰⁾ haben *J.-L. Herisson* und *Y. Chauvin* die Beteiligung von Carbenkomplexen und zusammen mit Olefinen, erstmals die intermediäre Bildung von Metallacyclobutanen diskutiert.



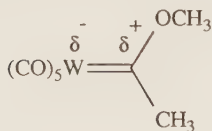
(Gl. 2)

In diesem Zusammenhang haben Carbenkomplexe die bei weitem größte Bedeutung erlangt.

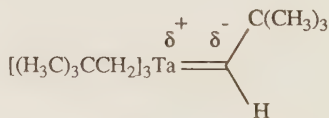
1.1 Struktur und Synthese von Carbenkomplexen

Die Metall-Kohlenstoffbindung in Carbenkomplexen kann in einem einfachen MO-Schema wie folgt beschrieben werden. Das HOMO des Carbenliganden, ein mit 2 Elektronen besetztes $2sp^2$ -Orbital, bildet mit einem leeren Metall-d-Orbital eine σ -Donorbindung. Eine π -Akzeptor-Bindung entsteht durch Wechselwirkung eines besetzten d-Metallorbitals mit dem LUMO des Carbenliganden. Dieses wird durch ein leeres $2p$ -Molekülorbital gebildet¹¹⁾. Die Polarität der Metall-Kohlenstoffbindung wird nun durch das relative Verhältnis des Donor-Akzeptor Vermögens der Metall- bzw. Carbeneinheit bestimmt.

In *Fischer*-Carbenkomplexen, in denen das Carbenkohlenstoffatom ein oder zwei stabilisierende Heteroatome trägt, ist die $M=C$ -Bindung carbonylartig polarisiert, d. h. der Carbenkohlenstoff besitzt elektrophilen Charakter. In Carbenkomplexen früher Übergangsmetalle vom *Schrock*-Typ trägt der Carbenkohlenstoff keine stabilisierenden Heteroatome und weist einen deutlich nucleophilen Charakter auf. In diesem Falle ist die $M=C$ -Bindung ylidartig polarisiert.



Fischer-Typ

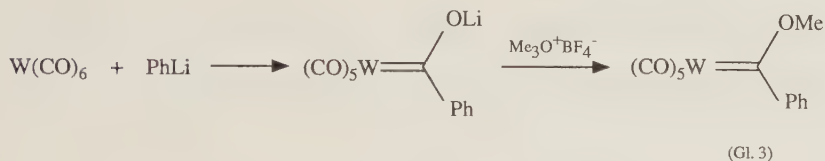


Schrock-Typ

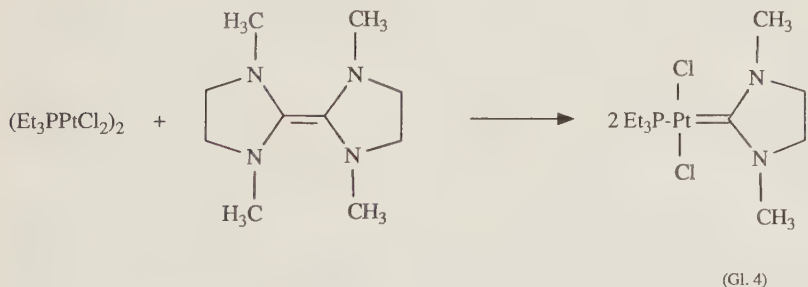
Im folgenden soll nur die Synthese von *Fischer*-Carbenkomplexen beschrieben werden. Eine ausführliche Diskussion von *Schrock*-Typ-Carbenkomplexen findet sich in der angegebenen Literatur¹²⁾.

Bei der klassischen *Fischer*-Synthese zur Darstellung von Carbenkomplexen reagiert ein

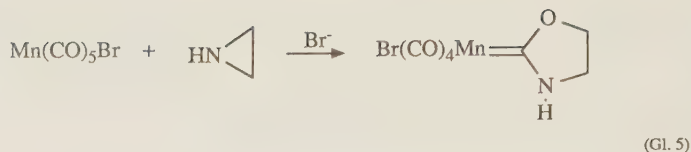
Kohlenstoffnucleophil mit dem Carbonylkohlenstoff eines Carbonyl-Metallkomplexes³⁾. Die dabei gebildete Acylmetallat-Zwischenstufe wird mit einem Elektrophil, wie z. B. Meerweinreagenzien, zum Carbenkomplex umgesetzt (Gl. 3).



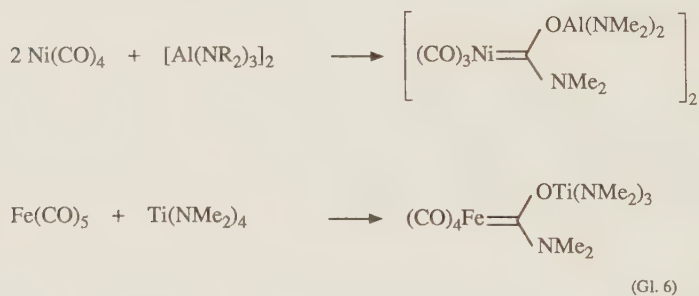
Daneben existieren noch eine Reihe alternativer Synthesemöglichkeiten. Dazu gehört die metallinduzierte Spaltung von elektronenreichen Olefinen nach *M. F. Lappert*¹³⁾ (Gl. 4), die eine nicht-nucleophile Carbensynthese darstellt.



Die bromidkatalysierte Umsetzung von Metallcarbonylen mit Aziridinen oder Oxiranen nach (*Gl. 5*) von *R. J. Angelici*¹⁴⁾ ist ebenfalls eine einstufig verlaufende Reaktion.



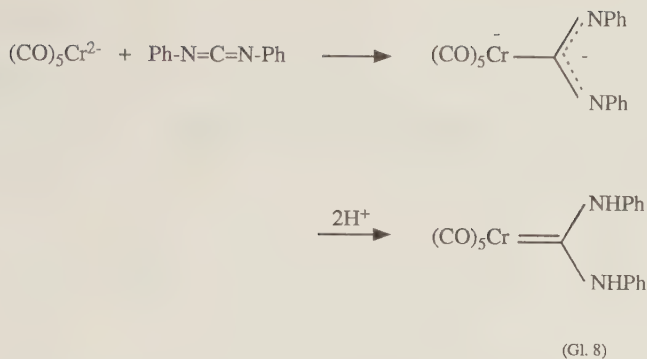
Oxycarbenkomplexe entstehen nach *W. Petz*¹⁵⁾ durch die Umsetzung von Metallcarbonylen mit Tetrakisdialkylaminotitan oder Tris(dialkylamino)aluminium (Gl. 6).



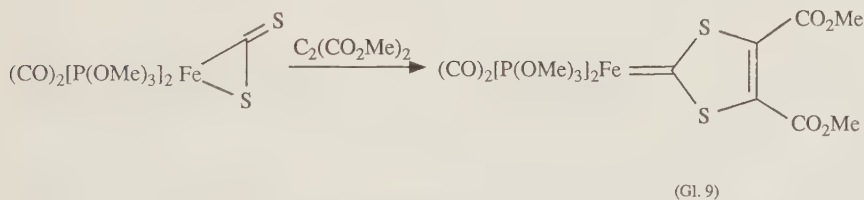
bzw. nach *J. E. Bercaw*¹⁶⁾ durch die Umsetzung von Metallcarbonylen mit Zirkonhydridkomplexen (Gl. 7).



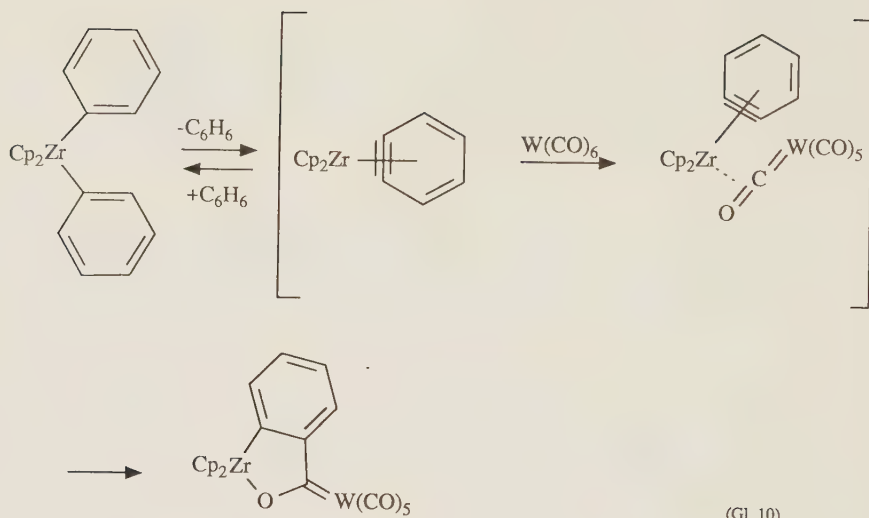
Als weitere Reaktionen sind hier die Umsetzungen von Metallcarbonylen mit Carbodiimiden nach *W. P. Fehlhammer*¹⁷⁾ (Gl. 8)



sowie die Umsetzung eines η^2 -Kohlenstoffdisulfidkomplexes mit Alkinen nach *D. H. Dixneuf*¹⁸⁾ zu nennen (Gl. 9).



Eine weitere prinzipielle Alternative zur klassischen *Fischer*-Route stellt der von *G. Erker* und *U. Dorf*¹⁹⁾ entdeckte Zugang zu Fischercarbenkomplexen dar. Hier führt der elektrozyklische Ringschluß eines $(\eta^2\text{-Olefin})(\eta^2\text{-Carbonyl})$ -Metallkomplexes nach (Gl. 10) zu Carbenkomplexen mit zwei Metallzentren.

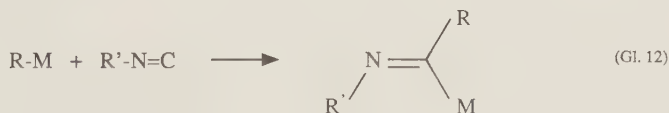


2. Aufgabenstellung

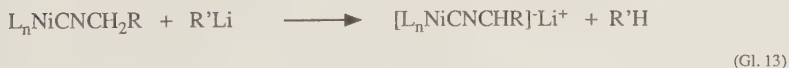
Im Jahre 1968 beschrieben *M. Schöllkopf* und Mitarbeiter²⁰⁾ erstmals die Synthese α -metallierter Isocyanide durch Umsetzung von Methylisocyanid mit *n*-Butyllithium in THF (Gl. 11).



Setzt man dagegen Isocyanide, die kein α -Wasserstoffatom besitzen, mit Lithium- oder auch Grignardreagenzien um, so entstehen unter 1.1-Addition an das Isocyanid metallierte Aldimine²¹⁾.



Aufbauend auf diese Befunde untersuchten *G. Wilke* und Mitarbeiter²²⁾, in welcher Weise diese Reaktionen durch die Koordination des Isocyanids an ein Nickel(0)-zentrum beeinflusst werden, d. h. ob es möglich ist, ein in der Koordinationssphäre des Nickel(0) befindliches Isocyanidmolekül zu metallieren:

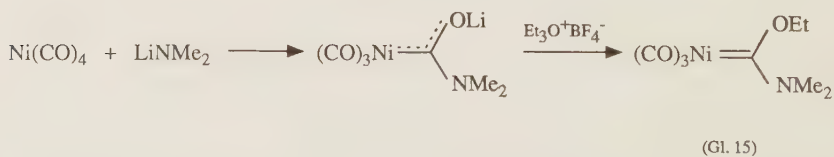


Während Methylisocyanid durch *n*-Butyllithium bereits bei -70°C glatt metalliert wird, verliert an Ni(0) koordiniertes Isocyanid offenbar seine Reaktivität gegenüber Substitutionsreaktionen. So reagiert eine Suspension von unlöslichem Tetrakis(methyliso-

cyanid)nickel(0) in Pentan mit vier Äquivalenten n-Butyllithium im Temperaturbereich von -20°C bis 0°C ohne Butanentwicklung zu einer tiefroten Lösung. Erste Untersuchungen zeigten, daß sich alle vier Äquivalente des Lithiumorganyls an den Isocyanidkomplex addiert haben. Aus der Lösung ließ sich jedoch nur ein amorphes Produkt isolieren, welches bislang nicht näher charakterisiert werden konnte ²²). Es galt zu prüfen, ob diese Umsetzung unter 1.2-Addition des Lithiumorganyls an das koordinierte Isocyanid möglicherweise zur Bildung eines Tetracarbenkomplexes führt.

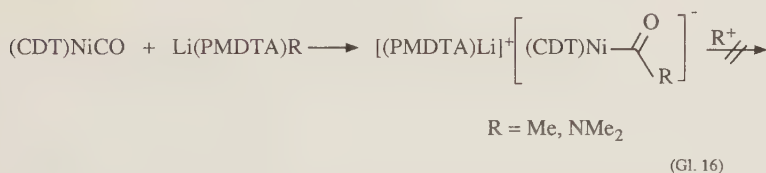


Obwohl bereits eine Fülle von Übergangsmetallcarbenkomplexen bekannt ist, konnten bislang nur einige wenige Carbenkomplexe des Nickel(0) synthetisiert werden, die thermisch zumeist sehr labil sind. So führt die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Lithiumdialkylamiden nach *E. O. Fischer* zu Lithiumcarbamoylkomplexen, die mit Meerweinreagenzien zu den entsprechenden Carbenkomplexen alkyliert werden können²³).

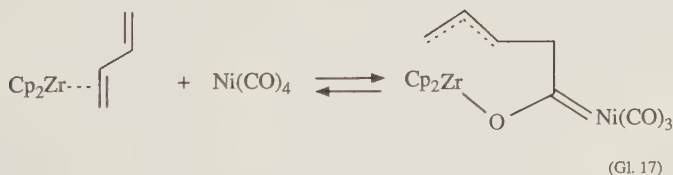


Diese Carbenkomplexe entstehen in Form leicht zersetzlicher Öle, die schwer in reiner Form erhalten werden können.

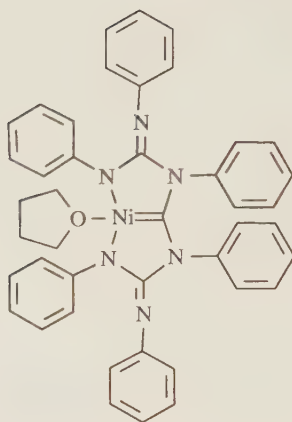
Die Fischer-Syntheseroute stellt offenbar keine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Nickel(0)-carbenkomplexen dar. Durch Umsetzung von (CDT)NiCO mit Lithiumorganylen oder Lithiumdialkylamiden erhielten *K. R. Pörschke* und *G. Wilke*²⁴⁾ Lithiumacetyl- und Lithiumcarbamoylkomplexe (Gl. 16), in denen am Nickelzentrum lediglich Olefine als weitere Liganden gebunden sind. Diese Verbindungen besitzen nach eingehenden Untersuchungen jedoch weniger carbenoiden als carbanionischen Charakter und ließen sich auch nicht mit Alkylierungsreagenzien zu Nickelcarbenkomplexen umsetzen.



Die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit (η^2 -Olefin)-Metallkomplexen nach *Erker* führt nach Gl. 17 zu thermolabilen Ni(0)-carbenkomplexen, die jedoch im Gleichgewicht mit den Ausgangsverbindungen stehen und lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können²⁵⁾.



Carbenkomplexe, in denen Nickel in der Oxidationsstufe +II vorliegt, sind thermisch dagegen sehr viel stabiler. So gelang *H. Hoberg*²⁶⁾ durch die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit Diphenylcarbodiimid in THF die Darstellung des folgenden Carbenkomplexes:



(Gl. 18)

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, inwieweit die Reaktion von Isocyanidkomplexen des Nickel(0) mit Lithiumorganylen zur Synthese von Nickelcarbenkomplexen geeignet ist. Weiterhin galt zu prüfen, ob die Umsetzung lithierter Aldimine mit Ni(0) zu Lithium-Aldimin-Komplexen, die als Carben-vorläuferkomplexe aufzufassen sind, möglich ist. Damit wäre eine Alternative zur *Fischer*-Carbensynthese gegeben, mit der einfach heterosubstituierte Carbenkomplexe des Nickels zugänglich wären.

3. Umsetzungen koordinierter Isocyanide mit Nucleophilen

3.1 Einführung

Isocyanide und Kohlenmonoxid sind isoelektronisch; daher entsprechen Metallisocyanide in ihrer Struktur oft den entsprechenden Metallcarbonylen. Terminale Isocyanidliganden sind über das Kohlenstoffatom η^1 an Übergangsmetalle gebunden²⁷⁾. Vereinfacht läßt sich diese Bindung durch die beiden mesomeren Grenzstrukturen 1a und 1b beschreiben.



Isocyanide sind jedoch, verglichen mit CO, schwächere π -Akzeptoren und stärkere σ -Akzeptoren²⁸⁾, wobei die letztere Eigenschaft durch den Charakter der Gruppe R beeinflußt wird.

Die Reaktivität koordinierter Isocyanide gegenüber nucleophilem Angriff am Isocyanidkohlenstoffatom hängt nun neben sterischen Faktoren in entscheidendem Maße vom σ/π -Bindungs-Verhältnis in der M-CNR Bindung ab²⁹⁾.

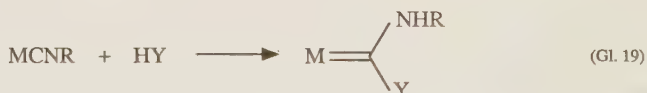
Eine Aktivierung des Isocyanidkohlenstoffatoms gegenüber nucleophilem Angriff, wird durch eine Verringerung der Elektronendichte am Metallzentrum, also durch eine stärkere Beteiligung der mesomeren Grenzformel 1b erreicht. Das kann sowohl durch elektronenziehende Substituenten am Stickstoff als auch durch die Erhöhung der Oxidationsstufe des Zentralatoms erzielt werden. Ein empfindliches Maß für die Aktivierung und damit für das σ/π -Bindungsverhältnis in der M-CNR Bindung bilden dabei die Frequenzen der CN-Schwingung koordinierter Isocyanide. Während die Metallkoordination von CO stets zu einer Erniedrigung der Schwingungsfrequenz $\nu(\text{CO})$

führt, werden in Isocyanidkomplexen sowohl Verschiebungen der Banden $\nu(\text{NC})$ nach niedrigeren als auch nach höheren Wellenzahlen beobachtet. Es wurde postuliert, daß Isocyanidkomplexe, für die folgende Beziehung gilt

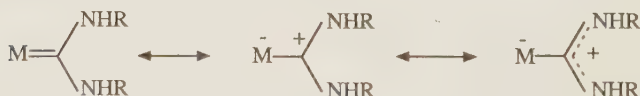
$$\nu(\text{NC})_{\text{koord.}} - \nu(\text{NC})_{\text{frei}} \geq 40 \text{ cm}^{-1}$$

gegenüber einem nucleophilen Angriff auf das Isocyanidkohlenstoffatom ausreichend aktiviert sind³⁰⁾.

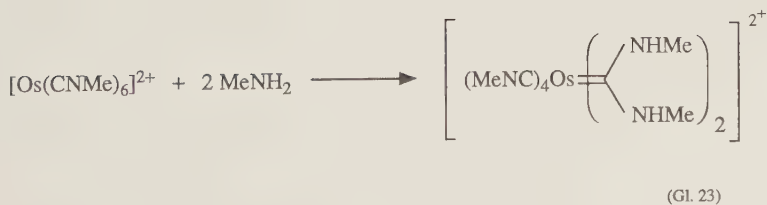
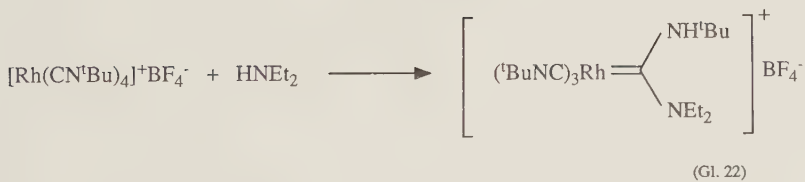
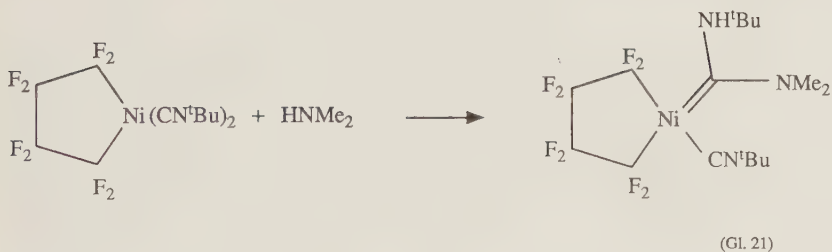
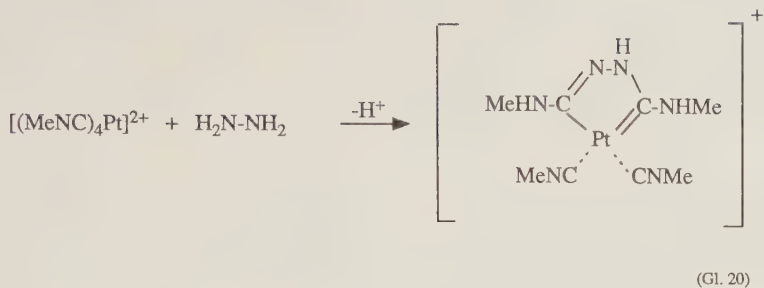
Experimentell werden diese Überlegungen durch folgende Befunde gestützt. Die Reaktion koordinierter Isocyanide mit Aminen, Alkoholen oder Thiolen führt nach der allgemeinen Gleichung



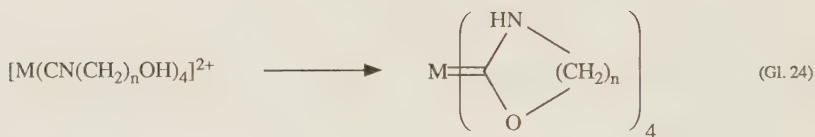
zu einer 1.2-Addition an den Isocyanidliganden. Die dabei entstehenden Produkte können (für $\text{Y} = \text{NHR}$) als Metallcarbene, stabilisierte Carboniumionen oder metallierte Amidiniumionen aufgefaßt werden.



Diese Reaktionen wurden bislang nur für Isocyanidkomplexe mit Zentralatomen in höheren Oxidationsstufen beobachtet^{1,31,32,30)}.



Einen Spezialfall dieser Reaktionen bildet dabei die Umsetzung funktionalisierter Isocyanide wie von 2- oder 3-Hydroxyisocyaniden zu Oxazolidin-2-ylid- bzw. Perhydrooxazin-2-ylid-komplexen³³⁾ nach Gl. 24.



M = Ni, Pt

n = 2,3

Röntgenstrukturuntersuchungen³⁴⁾ zeigen jedoch für Komplexe, in denen das an das Metall gebundene Kohlenstoffatom von zwei stabilisierenden Heteroatomen flankiert ist, keinen nennenswerten Metall-C-Mehrfachbindungsanteil an. So ist beispielsweise in dem Ni(II)-Komplex $[Me_2NCSNi(CNMe_2)SC(NMe_2)S]BF_4$ ³⁵⁾ der Ni-C-Abstand mit 1.854 Å nur wenig kürzer als in Ni-C(sp²)-Bindungen³⁶⁾. Theoretische Rechnungen zeigen¹¹⁾, daß der Carbencharakter der Metall-Kohlenstoffbindung erhöht wird, wenn das Carbenkohlenstoffatom nur ein Heteroatom trägt. Solche Komplexe sollten sich durch die Reaktion von Isocyanidkomplexen mit Kohlenstoffnucleophilen synthetisieren lassen. Solche Reaktionen sind bislang jedoch nicht bekannt.

3.2 Reaktionen von $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ mit Nucleophilen

3.2.1 Umsetzungen mit Aminen und Alkoholen

Um die Reaktivität von $\text{Ni}(0)$ -Isocyanidkomplexen gegenüber nucleophilem Angriff näher zu untersuchen, wurde zunächst der leicht zugängliche homoleptische Isocyanidkomplex $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ **1** mit verschiedenen Nucleophilen umgesetzt. Der homologe Komplex $\text{Ni}(\text{CNMe})_4$ eignet sich aufgrund seiner Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln für die im folgenden beschriebenen Umsetzungen weniger gut.

Der Komplexbindingsshift $\nu(\text{CN})_{\text{koord.}} - \nu(\text{CN})_{\text{frei}}$ beträgt für $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ $2016 - 2140 = -124 \text{ cm}^{-1}$ und zeigt damit eine sehr starke Desaktivierung des Isocyanidliganden gegenüber dem freien Molekül an. Während sich die kationischen Komplexe $[\text{Pd}(\text{CNMe})_4]^{2+}$ bzw. $[\text{Pt}(\text{CNMe})_4]^{2+}$ mit protischen Nucleophilen unter Addition zu Carbenkomplexen umsetzen³⁷⁾, reagiert **1** weder mit Methanol oder Ethanol noch mit Dimethyl- oder Diäthylamin.

3.2.2 Umsetzung mit Lithium N,N-dimethylamid

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ setzt sich mit Lithiumdialkylamiden bereits bei tiefer Temperatur in Gegenwart von N-Donorliganden wie PMDTA oder TMEDA zu Lithiumcarbamoyltricarboxylnickel(0)-Komplexen um²⁴⁾. Im Gegensatz dazu reagiert **1** im Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemp. nicht mit LiNMe_2 . Bei erhöhter Temperatur findet eine Zersetzung des Komplexes statt.

3.2.3 Umsetzung mit n-Butyllithium

Die Reaktion von $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ mit einem Äquivalent n-BuLi in Pentan oder Heptan führt zu keiner vollständigen Umsetzung des Isocyanidkomplexes. Aus der Reaktionslösung läßt sich stets noch unverändertes Ausgangsprodukt zurückgewinnen. Erst bei der Umsetzung mit vier Äquivalenten n-BuLi läßt sich kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. So reagiert eine Suspension des gelben $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ in Heptan bei -10°C mit vier Äquivalenten n-Butyllithium innerhalb von 2h zu einer tiefroten Lösung, ohne daß bei der Reaktion nennenswerte Mengen Butan gebildet werden. Auch nach anschließender protolytischer Aufarbeitung der Reaktionslösung läßt sich Butan nur in Spuren nachweisen. Es findet folglich eine quantitative Umsetzung aller vier Äquivalente des Lithiumorganyls statt.

Aus der tiefroten Reaktionslösung läßt sich auch bei -78°C kein Produkt auskristallisieren. Entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, so verbleibt ein glasartig-amorphes Produkt, welches NMR-spektroskopisch nicht charakterisiert werden konnte. IR-spektroskopisch lassen sich Cyanidgruppen nachweisen. Die Bildung von Cyanidkomplexen wird auch bei der Umsetzung von CDTNi mit lithiierten Aldiminen beobachtet. (Kap. 4.5)

Zur weiteren Bestimmung der Reaktionsprodukte eines derartigen Reaktionsansatzes wurde daher zunächst mit Sauerstoff oxidiert. Wie in Kap. 5.2.2 an definierten Carbenkomplexen gezeigt werden kann, eignet sich dieses Verfahren gut zur Charakterisierung von Carbenliganden.

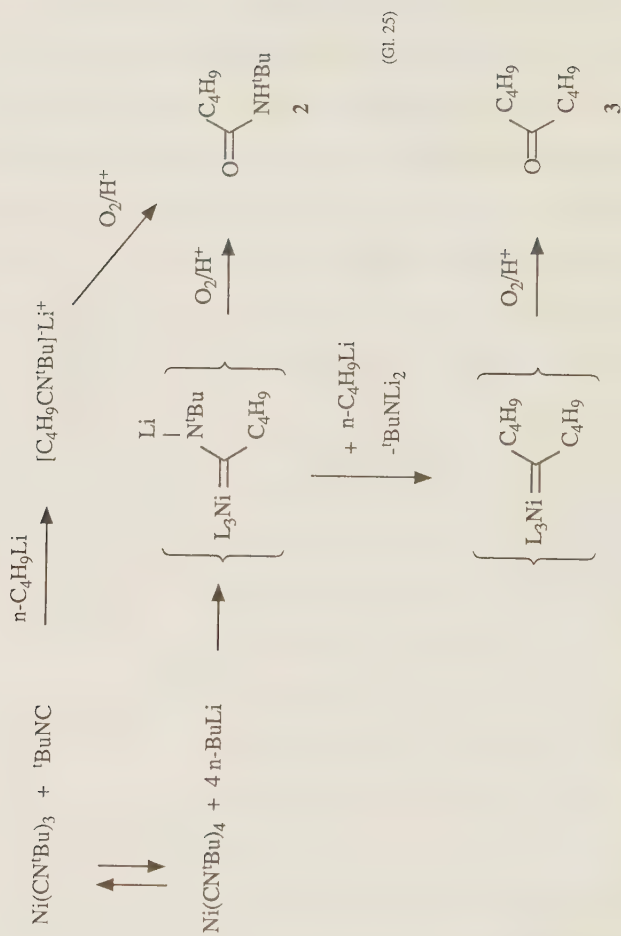
Bei der Oxidation werden fünf Äquivalente Sauerstoff aufgenommen. Nach protolytischer Aufarbeitung konnten neben einer Vielzahl nicht näher charakterisierter Produkte zwei Hauptprodukte gaschromatographisch nachgewiesen werden. Neben 25 % Pentansäure-N- t Butylamid **2** bilden sich 5 % 5-Nonanon **3**.

Die Bildung von **2** läßt sich sowohl durch eine 1.2-Addition des Butyllithiums an ein

koordiniertes Isocyanidmolekül unter Ausbildung eines Carbenkomplexes als auch durch eine 1.1-Addition an einen abdissoziierten Isocyanidliganden unter Bildung eines metallierten Aldimins erklären. Die Dissoziation des $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ in benzolischer Lösung wurde aufgrund kryoskopischer Molgewichtsbestimmungen postuliert³⁸).

Die Bildung von **3** läßt sich nach (Gl. 25) durch Reaktion eines bereits gebildeten Carbenliganden mit überschüssigem $n\text{-BuLi}$ erklären. Ein derartiger nucleophiler Angriff auf ein Carbenkohlenstoffatom ist für eine Reihe von Fischercarbenkomplexen beschrieben worden³⁹).

Aus diesem Ergebnis wird auch verständlich, warum sich das $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ erst mit vier Äquivalenten $n\text{-BuLi}$ vollständig umsetzt. Offenbar reagiert die Ausgangsverbindung mit $n\text{-BuLi}$ langsamer als bereits gebildete Produktkomplexe. Die Vielzahl der bei der oxidativen Aufarbeitung der Reaktionslösung gefundenen Produkte sowie der infrarotspektroskopische Nachweis von Cyanidgruppen läßt auf einen uneinheitlichen Reaktionsverlauf schließen. Auch durch Variation des Lösungsmittels (Ether, Toluol, THF) oder durch Zusatz von N-Donorliganden wie TMEDA oder PMDTA, ließen sich bei der Reaktion keine definierten Metallkomplexe isolieren.



3.2.4 Umsetzung mit Phenyllithium

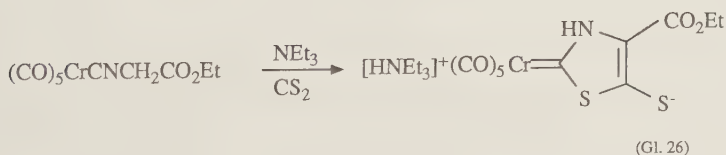
Setzt man **1** mit vier Äquivalenten Phenyllithium in Ether im Temperaturbereich von -50°C bis Raumtemp. um, so findet man nach protolytischer Aufarbeitung der Reaktionslösung neben drei Äquivalenten Benzol ein Äquivalent N-ⁱButylbenzyliden. Offenbar reagiert hier nur ein Äquivalent Phenyllithium unter Addition. Ein definierter Carbenkomplex ließ sich aus der Reaktionslösung jedoch nicht isolieren.

Als noch weniger reaktiv gegenüber Nucleophilen erwiesen sich die Isocyanidkomplexe (TPP)₃NiCNⁱBu und Ni₄(CNⁱBu)₇⁴⁰⁾, die mit Phenyllithium nicht mehr reagieren. Mit n-BuLi tritt bis Raumtemp. keine Reaktion ein, bei Erwärmung findet eine Zersetzung der Komplexe statt.

Da Nickel(0)-isocyanidkomplexe offenbar keine geeigneten Ausgangsverbindungen zur Synthese von Aminocarbenkomplexen darstellen, sollte im folgenden untersucht werden, inwieweit α-deprotonierte Isocyanide zur Darstellung von Nickelcarbenkomplexen geeignet sind.

3.3.1 Carbensynthesen über Metall-Nitrilylide

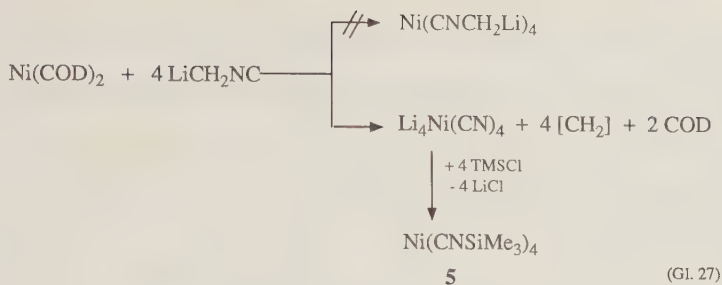
Wie W. P. Fehllhammer⁴¹⁾ zeigen konnte, lassen sich metallkoordinierte α-metallierte bzw. deprotonierte Isocyanide als 1.3-Dipole vom Typ Nitrilylid auffassen, die mit Dipolarophilen wie Kohlenstoffdisulfid zu Carbenkomplexen reagieren (Gl. 26).



Um diese Reaktion auf Nickel(0) zu übertragen, wurde zunächst der Komplex $\text{Ni}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_4$ **4** aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und Isocyanessigsäureethylester synthetisiert. Dieser reagiert jedoch unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht mit Kohlenstoffdisulfid und Triethylamin. Offenbar ist es auch nicht möglich, ein aktiviertes Isocyanidmolekül in der Koordinationssphäre des Ni(0) zu deprotonieren. Es sollte daher zunächst versucht werden, durch Reaktion von Isocyanmethyllithium mit labilen Nickel(0)olefinkomplexen zu einem metallierten Ni(0)-isocyanidkomplex zu gelangen.

3.3.2 Umsetzung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit LiCH_2NC

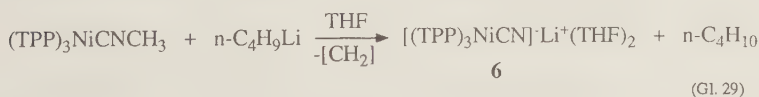
Setzt man eine nach Schöllkopf²⁰⁾ hergestellte Suspension von LiCH_2NC in THF mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ im Temperaturbereich von -20°C bis Raumtemp. um, so erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein graubraunes, amorphes Produkt. Dieses ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und ließ sich deshalb NMR-spektroskopisch nicht vermessen. Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigte, daß es sich hierbei nicht um das gesuchte Nitrilylid sondern um den Komplex $\text{Li}_4\text{Ni}(\text{CN})_4$ handelt. Offenbar ist der metallierte Komplex nicht stabil sondern geht unter Abspaltung von Methylen in den Cyanidkomplex über. Die Bildung dieses Komplexes wird auch durch die nachfolgende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan bestätigt. Dabei entsteht ein Tetrakis(trimethylsilylisocyanid)nickel(0) $\text{Ni}(\text{CNSiMe}_3)_4$ **5**. Das zunächst erwartete Tetrakis(trimethylsilylmethylisocyanid)nickel(0) $\text{Ni}(\text{CNCH}_2\text{SiMe}_3)_4$ ließ sich bei der Reaktion nicht nachweisen.



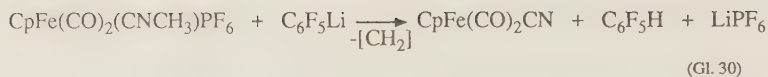
5 entsteht in 52%iger Ausbeute in Form farbloser, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle. Das bei der Reaktion abgespaltene Methylen läßt sich weder als Polymethylen nachweisen noch durch zugesetztes Cyclohexen als Norcaran abfangen. **5** läßt sich ebenfalls aus reinem $\text{Li}_4[\text{Ni(CN)}_4]$, welches durch Umsetzung von Ni(COD)_2 mit LiCN zugänglich ist, und Trimethylchlorsilan darstellen. Diese Reaktion entspricht der bekannten Darstellung von Isocyaniden durch Umsetzung von Silbercyanid mit Alkylhalogeniden nach A. Gautier⁴²⁾ (Gl. 28).



Eine zu (Gl. 27) analoge Reaktion fanden G. Wilke und A. Mollbach⁴³⁾ bei der Umsetzung von $(\text{TPP})_3\text{NiCNMe}$ mit n-Butyllithium. Auch hier wird kein Nitrilylid isoliert, sondern es bildet sich unter Abspaltung von Methylen der Cyanidkomplex **6**.



Die Abspaltung einer Isocyanidmethylgruppe wird auch als Nebenreaktion bei der Umsetzung eines Eisenmethylisocyanidkomplexes mit Pentafluorphenyllithium nach (Gl. 30) beobachtet⁴⁴⁾.



Die Zusammensetzung von **5** wurde durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie ermittelt. Tab.1 stellt die wichtigsten IR- und ^{13}C -NMR-Parameter für einige Isocyanide und Nitrile gegenüber.

Tab.1 IR- und ^{13}C -NMR-Parameter für einige ausgesuchte Isocyanide und Nitrile

	$\delta_{\text{CN}}[\text{ppm}]$	$\nu(\text{NC})[\text{cm}^{-1}]$
$^t\text{BuNC}$	154.5	2140 ^{c)}
$^t\text{BuCN}$	125.1	--
Me_3SiCN	126.9	2198 ^{b)}
Me_3SiNC	--	2094 ^{b)}
$\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ 1	170.0	2016 ^{a)}
$\text{Ni}(\text{CNSiMe}_3)_4$ 5	194.7	1963 ^{a)}
a) in THF	b) in Pentan	
c) Reinsubstanz		

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen für Nitrile liegen zwischen 110 und 130 ppm, während freie Isocyanide δ -Werte von ca. 155 ppm aufweisen ⁴⁵⁾.

Für **5** wird ein δ_{CN} -Wert von 194.7 ppm beobachtet. Damit erfährt der Isocyanidkohlenstoff im Trimethylsilylisocyanidliganden eine Tieffeldverschiebung von 24.7 ppm

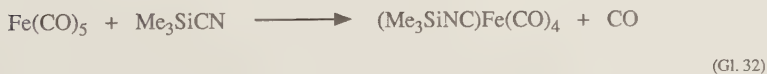
gegenüber der homologen Kohlenstoffverbindung $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ **1**. Dieser Effekt wird auch für Isocyanidkomplexe der sechsten Nebengruppe beschrieben⁴⁶⁾. So beträgt in dem Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_5^t\text{BuNC}$ die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des Isocyanidkohlenstoffatoms $\delta_{\text{C}} = 149.9$ ppm, für die homologe Siliciumverbindung dagegen $\delta_{\text{C}} = 181.2$ ppm.

Wie dem IR-Spektrum zu entnehmen ist, bewirkt die Einführung der Trimethylsilylgruppe eine Verschiebung der NC-Schwingung zu kleineren Wellenzahlen. Dieses entspricht einer Abnahme der Kraftkonstante der C=N-Bindung. Ein vergleichbarer Effekt für die Lage der CO-Schwingung wird auch beim Übergang von organischen Estern zu Trimethylsilylestern beobachtet⁴⁷⁾.

Wie den IR-⁴⁸⁾ und Mikrowellenspektren⁴⁹⁾ zu entnehmen ist, stehen kovalente Elementcyanide wie HCN oder Me_3SiCN mit ihren tautomeren Isocyanidformen im Gleichgewicht (Gl. 31).



Das Gleichgewicht liegt dabei für $\text{X} = \text{SiMe}_3$ fast ganz auf der Seite der Nitrilform⁵⁰⁾. Durch Umsetzung von Trimethylsilylcyanid mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ konnten *D. Seyferth* et. al.⁵¹⁾ einen Monosubstitutionskomplex isolieren, dem sie aufgrund von IR-Daten die Isocyanidstruktur zuschrieben.

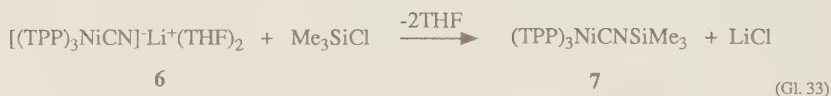


Mit **5** konnte nun erstmalig ein homoleptischer Komplex des Trimethylsilylisocyanids synthetisiert werden.

Um zu überprüfen, ob die Synthese silylierter Isocyanidkomplexe auch aus einem phosphansubstituierten Nickelcyanidkomplex gelingt, wurde die Umsetzung des Komplexes **6** mit Trimethylchlorsilan untersucht.

3.3.3 Darstellung von (TPP)₃NiCNSiMe₃ (**7**)

Die Umsetzung von [(TPP)₃NiCN]Li(THF)₂⁴³⁾ **6** mit Trimethylchlorsilan in THF im Temperaturbereich von -30°C bis Raumtemp. führt nach Gl.33 in 61%iger Ausbeute zu dem Isocyanidkomplex **7**.



7 entsteht in Form feiner, gelber Kristalle und ist in Toluol und THF gut, in Ether mäßig und in Pentan schlecht löslich. Die Verbindung ist im Gegensatz zu dem homoleptischen Komplex **5** kurzzeitig an der Luft stabil und zersetzt sich oberhalb von 130°C unter Schwarzfärbung. Der homologe Komplex (TPP)₃NiCNC^tBu **8** besitzt einen Schmelzpunkt von 163°C.

7 konnte durch Elementaranalyse, IR- sowie NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Tab. 2 gibt die wichtigsten NMR- und IR-Daten wieder.

Tab. 2 NMR- und IR-Daten von **7** und **8**

	$\delta_{\text{CN}}[\text{ppm}]$	$\nu(\text{NC})[\text{cm}^{-1}]$
$(\text{TPP})_3\text{NiCNSiMe}_3$ (7)	194.4	1959 ^{a)}
$(\text{TPP})_3\text{NiCNCMe}_3$ (8)	165.2	2035 ^{a)}

a) in THF

Die Substitution der tert.-Butylgruppe durch einen Trimethylsilylrest führt auch in **7** sowohl zu einer Tieffeldverschiebung des Signals des Isocyanidkohlenstoffatoms als auch zu einer Verminderung der Schwingungsfrequenz der NC-Schwingung. Da sich die Werte für δ_{CN} und $\nu(\text{NC})$ in **5** und **7** nur geringfügig unterscheiden, sind der Triphenylphosphanligand und der Trimethylsilylisocyanidligand in ihren elektronischen Eigenschaften offenbar sehr ähnlich.

4. Umsetzungen metallierter Aldimine mit Nickel(0)-olefinkomplexen

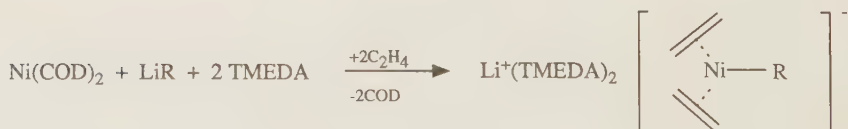
4.1 Einführung

Wie die in Kapitel 3 beschriebenen Untersuchungen zeigen, werden Isocyanide durch Koordination an ein Nickel(0)-zentrum in ihrer Reaktionsfähigkeit stark verändert. Im Gegensatz zu kationischen Isocyanidkomplexen gehen Ni(0)-isocyanidkomplexe mit Nucleophilen wie Alkoholen, Aminen oder Lithiumdimethylamid keine Reaktion ein. Mit Lithiumarylen oder -alkylen erfolgt zwar Addition, doch führt die Reaktion nicht zu einheitlichen, definierten Produkten.

Im Jahre 1969 beschrieben *H. M. Walborsky* und Mitarbeiter²¹⁾ erstmals die Synthese lithierter Aldimine durch die 1.1-Addition von Lithiumalkylen oder -arylen an Isocyanide, die kein α -H-Atom besitzen (Gl. 12, Kap. 2).

Diese Verbindungen können als maskierte Acylcarbanionen betrachtet werden und gleichen damit den Magnesiumenaminen nach *G. Stork*⁵³⁾ oder den von *J. E. Corey* und *D. Seebach*⁵⁴⁾ beschriebenen lithiierten Dithianen.

Im Jahre 1976 wurden von *K. Jonas* et al.⁵⁵⁾ die ersten Carbanionenkomplexe des Nickels(0) synthetisiert, in denen zwei Ethenmoleküle und eine Organylgruppe R an das Zentralatom gebunden sind (Gl. 34).



R = Me, Et, Ph

(Gl. 34)

Stabile Komplexe bilden sich dabei sowohl mit sp^3 - (R = Methyl, Ethyl) als auch sp^2 -hybridisierten Carbanionen (R = Phenyl). Es galt folglich zu prüfen, ob es möglich ist, in analoger Weise lithiierte Aldimine an $Ni(0)$ unter Bildung von Lithium-Aldiminkomplexen zu koordinieren, die als Vorstufen von Carbenkomplexen angesehen werden können (Gl. 35).

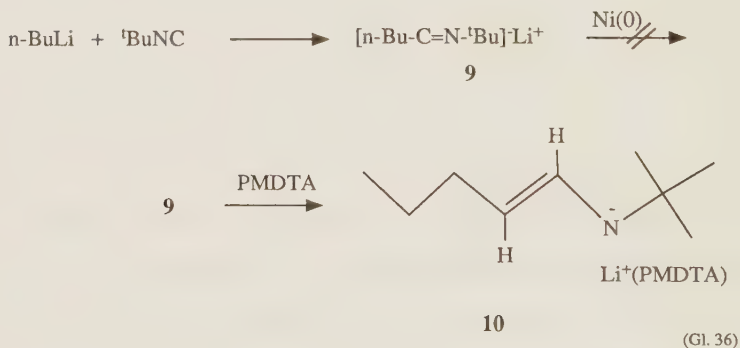


(Gl. 35)

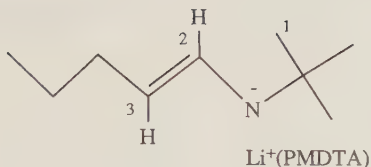
Metallierte Aldimine konnten bislang nur in situ dargestellt werden. Daher wurden für die folgenden Reaktionen Lithiumorganyle mit Isocyaniden nach *Walborsky* umgesetzt und die erhaltenen Reaktionslösungen direkt mit den entsprechenden Nickelkomplexen umgesetzt. Da Isocyanide, die noch α -Wasserstoffstoffatome tragen, mit Lithiumorganylen unter Substitution reagieren und Arylisocyanide in Gegenwart starker Basen leicht oligomerisieren⁵²⁾, wurde für die Umsetzungen stets das leicht zugängliche *t*-Butylisocyanid verwendet. Als lithiumorganische Komponente wurde zunächst *n*-BuLi eingesetzt, da dieses nach *Walborsky* die höchsten Ausbeuten an lithiiertem Aldimin liefert.

4.2 Umsetzung von tert.-Butylisocyanid mit n-Butyllithium und Nickel(0)

Die Umsetzung von Ni(COD)_2 , NiCDT und $\text{Ni(C}_2\text{H}_4)_3$ mit dem Reaktionsprodukt aus n-Butyllithium und ^tButylisocyanid führte in Ether im Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemp. zu keiner Reaktion. Auch die Versuche, durch Zusatz von N-Donorliganden wie PMDTA und TMEDA die Basizität des carbanionischen α -C-Atoms in dem lithiierten Aldimin **9** zu erhöhen, schlugen fehl, da hierbei **9** zum thermodynamisch stabileren ⁵²⁾ lithiierten Enamin **10** isomerisiert (Gl. 36).



10 konnte auf diesem Weg erstmals in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Es ist sowohl in Lösung als auch als Feststoff bei Raumtemperatur stabil. Die Verbindung ist in Ether, THF und Toluol gut, in Pentan etwas weniger löslich. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie ermittelt.



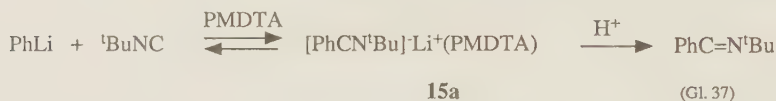
Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man für H-2 ein Dublett bei $\delta_{\text{H}} = 6.65$ ppm und für H-3 ein Multiplett bei $\delta_{\text{H}} = 3.04$ ppm. Die Kopplungskonstante $J_{\text{H}2-\text{H}3}$ beträgt 12.2 Hz und spricht damit für eine E-Konfiguration bezüglich der Bindung C-2 - C-3. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird das dem Stickstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom C-2 durch ein breites Dublett ($^1J_{\text{CH}} = 138$ Hz) bei $\delta_{\text{C}} = 83.8$ ppm charakterisiert, während für C-3 ein Dublett ($^1J_{\text{CH}} = 140$ Hz) bei $\delta_{\text{C}} = 149.4$ ppm beobachtet wird. Die NMR-Daten lassen dabei keine Unterscheidung zwischen der oben gezeigten Enaminstruktur und der alternativen Allylform mit delokalisierte Ladung zu.

4.3 Umsetzung von Phenyllithium mit $^t\text{Butylisocyanid}$

Da Lithiumaldimine mit β -H-Atomen in Gegenwart von N-Donorliganden isomerisieren können, wurde die Reaktion von $^t\text{Butylisocyanid}$ mit Phenyllithium näher untersucht. Hier besteht jedoch das Problem, daß im Gegensatz zu *Alkyl*lithiumverbindungen, die mit Isocyaniden nahezu quantitativ zu lithiierten Aldiminen reagieren, die Addition von *Aryl*lithiumverbindungen an Isocyanide nach Untersuchungen von *H. M. Walborsky*⁵²⁾ nur zu einem Gleichgewicht führt.

Um den Gehalt des gebildeten lithiierten Aldimins zu ermitteln, wurde Phenyllithium mit *tert.*-Butylisocyanid in Ether umgesetzt und die Reaktionslösung protolytisch

aufgearbeitet. Gaschromatographisch können lediglich 40 % des erwarteten N-^tButylbenzyliden nachgewiesen werden. Durch Zusatz von PMDTA (**15a**) oder TMEDA (**15b**) wird die Ausbeute nicht erhöht.



Wie im nächsten Kapitel gezeigt werden wird, bilden sich aber trotz dieser ungünstigen Gleichgewichtslage bei der Reaktion dieses Gemisches mit Nickel(0)-olefinkomplexen in befriedigender Ausbeute Lithium-Aldiminkomplexe.

4.4 Umsetzungen mit Tris(ethen)-nickel(0)

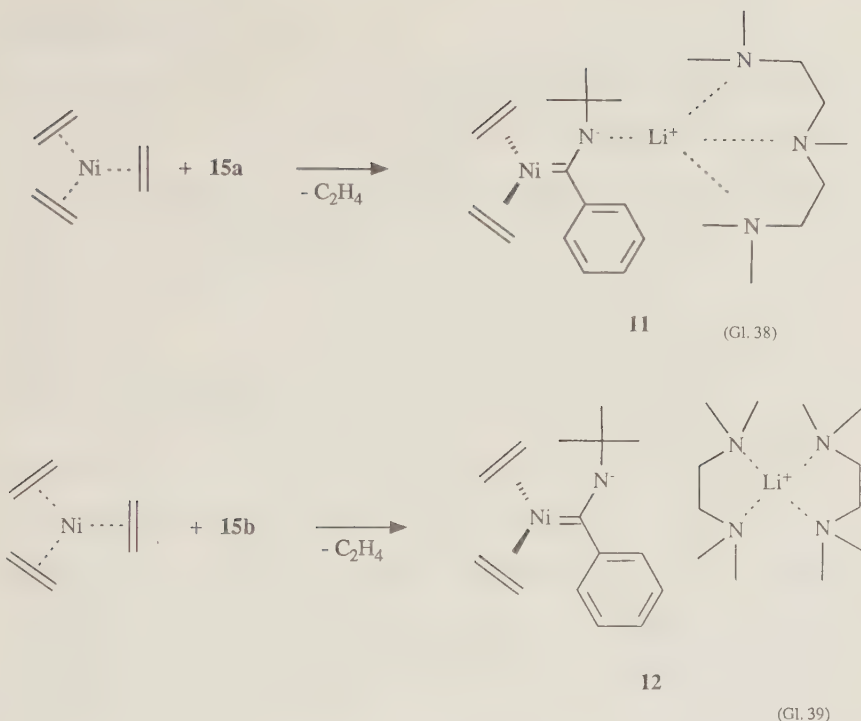
4.4.1 Darstellung von Lithium[N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylentriamin]

(N-1.1-Dimethylethylbenzaldimin) bis(ethen)-nickel(0) **11** und

Lithium-bis[N,N'-tetramethylethyldiamin][N-1.1-dimethylethyl(benzaldimin)]bis(ethen)nickel(0) **12**

Setzt man das Reaktionsprodukt aus Phenyllithium und ^tBuNC mit Tris(ethen)nickel(0) in Ether bei -35°C in Gegenwart von PMDTA um, so entsteht unter Verdrängung eines Ethenliganden der Komplex **11** (Gl. 38).

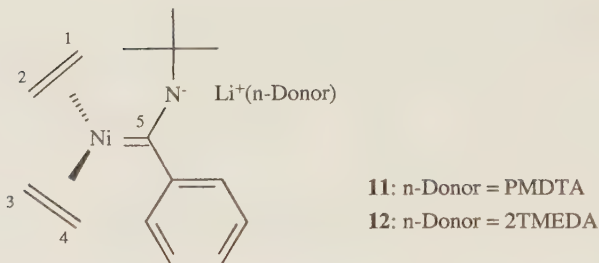
11 wird in Form gelber Kristalle in 61%iger Ausbeute erhalten. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von 0°C sowohl in Lösung als auch als Feststoff rasch. Verwendet man bei der Reaktion den N-Donorliganden TMEDA, so bildet sich der analoge Komplex **12** (Gl. 39), der jedoch ionisch aufgebaut ist.



Der Komplex **12** ist thermisch äußerst labil und zersetzt sich sowohl als Feststoff als auch in Lösung bereits oberhalb -78°C .

Diskussion der NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der Verbindungen **11** und **12** wurden in $[\text{D}_8]\text{-THF}$ aufgenommen. Sie sind im Bereich von -100°C bis -30°C temperaturabhängig und lassen auf eine trigonal-planare Koordination des Nickels durch die beiden Ethenmoleküle und den Benzaldiminliganden schließen. Tab. 3 zeigt die wichtigsten NMR-Daten für **11** und **12**.



Tab. 3 ^{13}C -NMR-Daten für **11** und **12**, Angaben in [ppm]

-80°C	11	12
C1-C4	49.3, 42.0 40.9, 37.2	45.3, 39.1
C5	257.3	256.3
-30°C		
C1-C4	43.6	43.6
C5	260.0	n. b.

Für das an Nickel gebundene Kohlenstoffatom ist die ^{13}C -NMR chemische Verschiebung in beiden Verbindungen mit $\delta_{\text{C}} = 257.3$ ppm (**11**) und 256.3 ppm (**12**) sehr ähnlich. Gegenüber dem strukturell vergleichbaren $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}(\text{NMe}_2)\text{OLi}(\text{PMDTA})$ ⁵⁶⁾ ($\delta = 249.7$ ppm) erscheinen die Signale damit bei tieferem Feld.

Bei -100°C beobachtet man für die Ethenkohlenstoffatome in **11** vier scharfe Resonanzsignale, die sich bei -80°C verbreitern. Bei dieser Temperatur wird für die Ethenprotonen ebenfalls ein sehr breites Signal bei 1.9 ppm erhalten. Mit steigender Temperatur koaleszieren die Signale der Ethenkohlenstoffatome bei $T_{\text{C}} \approx -50^\circ\text{C}$ zu einem Signal bei $\delta = 45.0$ ppm aufgrund schneller Rotation des Ethens um die

Koordinationsachse zum Nickel.

Für Verbindung **12** beobachtet man bei -80°C für die Ethenkohlenstoffatome lediglich zwei scharfe Signale bei $\delta = 45.9$ und 39.1 ppm. Der hierfür berechnete Mittelwert von $\delta = 42.5$ ppm unterscheidet sich somit nur geringfügig von dem Mittelwert für **11** ($\delta = 42.3$ ppm). Bei $T_{\text{C}} \approx -30^{\circ}\text{C}$ findet man für **12** ein Koaleszenzsignal bei $\delta = 43.6$ ppm. Für die Ethenprotonen beobachtet man bei dieser Temperatur ein sehr breites Signal bei $\delta = 2.1$ ppm.

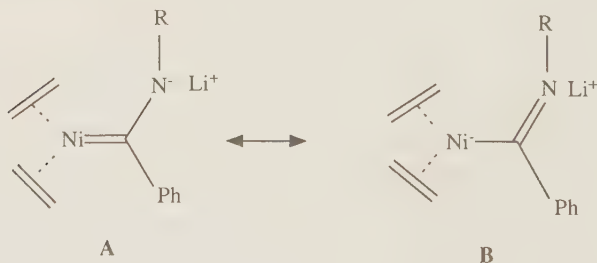
Deutliche Unterschiede zeigen die ^{13}C -NMR-Spektren beider Komplexe auch für die Bindungssituation der beiden Stickstoffchelatligenanden an. Während für den TMEDA-Liganden in **12** zwei temperaturunabhängige Signale für die Methyl- bzw. Methylenkohlenstoffatome erhalten werden, sind die Resonanzen für den PMDTA-Liganden in **11** stark temperaturabhängig. Bei -100°C werden für alle neun Kohlenstoffatome unterschiedliche Signale beobachtet, die sich ab -80°C verbreitern. Ab -50°C erscheinen im Spektrum nur noch vier Signale. Die scharfe Resonanzlinie bei $\delta = 46.2$ ppm läßt sich den vier äußeren Methylgruppen zuordnen, während die vier Methylenkohlenstoffatome nurmehr zwei breite Signale bei $\delta = 58.4$ und 56.0 ppm ergeben; ebenfalls breit erscheint das Signal für die zentrale Methylgruppe. Ab -30°C erscheinen schließlich alle vier Resonanzsignale scharf.

Diese Befunde lassen sich wie folgt interpretieren. Die vier Koordinationsstellen des Lithiums werden in **11** durch die drei N-Donoratome des PMDTA-Liganden sowie durch den Stickstoff des Benzaldiminliganden besetzt. Bei tiefen Temperaturen nimmt dieser Chelatligand eine Konformation ein, die den gesamten Komplex asymmetrisch werden läßt. Dadurch werden bei gleichzeitig eingefrorener Ethenrotation alle Ethen- und PMDTA-Kohlenstoffatome unterscheidbar. Mit steigender Temperatur erlangt der Chelatligand konformative Beweglichkeit, die zu einer Äquivalenz jeweils zweier Methylenkohlenstoffatome führt, so daß die vier Signale der Methylenkohlenstoffatome

zu zwei Signalen koaleszieren.

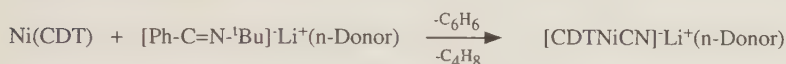
In beiden Komplexen sind die NMR-chemischen Verschiebungen des Benzaldiminliganden ähnlich. Die Temperaturunabhängigkeit der NMR-Signale für die TMEDA-Liganden in **12** läßt sich mit einem ionischen Aufbau des Komplexes erklären. Die vier Koordinationsstellen des Lithiumkations werden dabei von den beiden Chelatliganden besetzt. Dadurch behält der Komplex eine Spiegelebene, die durch die Nickel-Carbenbindung und zwischen den Ethenliganden verläuft, so daß auch bei eingefrorener Ethenrotation nur zwei Resonanzsignale für die Ethenkohlenstoffatome zu beobachten sind.

Gegenüber Lithiumcarbamoylbis(ethen)nickel(0)⁵⁶⁾ werden sowohl die Resonanzsignale der Ethenkohlenstoffatome als auch der Ethenprotonen bei deutlich tieferem Feld beobachtet, offenbar ist der Benzaldiminligand ein schlechterer Elektronendonator als der Carbamoylligand. Der beobachtete Tieffeldshift für die an das Nickel gebundenen Kohlenstoffatome des Benzimidoylliganden läßt auf einen im Vergleich zu dem mehr carbanionischen Carbamoylliganden erhöhten Anteil der carbenoiden Grenzstruktur **A** gegenüber **B** schließen.



4.5 Umsetzung mit NiCDT

Setzt man das Reaktionsprodukt aus Phenyllithium und ^tButylisocyanid in Gegenwart der N-Donorliganden TMEDA oder PMDTA mit Ni(CDT) in Ether bei -20°C um, so entstehen keine Carbenkomplexe, sondern es bildet sich das Additionsprodukt von Lithiumcyanid an Ni(CDT) (Gl. 40).



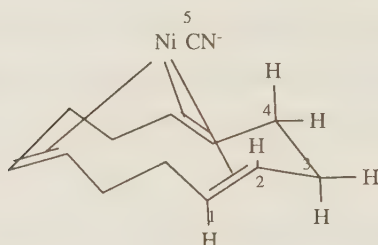
n-Donor = TMEDA (**13**), PMDTA (**14**)

(Gl. 40)

Als weitere Reaktionsprodukte können Benzol (53%) und Isobuten (8%) nachgewiesen werden. (Ausbeuten bezogen auf isolierte Komplexe). **13** und **14** fallen in Form gelber Kristalle an, die in THF gut, in Ether und Toluol dagegen schwer löslich sind. Möglicherweise bilden sich auch bei dieser Umsetzung Carbenkomplexe als Intermediate. 18e⁻-Carbenkomplexe des Nickels sind jedoch, wie in Kap. 7 gezeigt wird, thermisch sehr instabil, so daß diese bei der Reaktionstemperatur unter Abspaltung von Benzol und Isobuten in die sehr stabilen Cyanidkomplexe übergehen. Der Reaktionsverlauf ist aber offenbar nicht sehr einheitlich, davon zeugt schon die geringe Ausbeute von etwa 30 % für die Cyanidkomplexe **13** und **14**. In etwa 80 %iger Ausbeute können die Cyanidkomplexe durch Umsetzung von Ni(CDT) mit Lithiumcyanid in Gegenwart der entsprechenden Chelatliganden hergestellt werden ¹¹¹).

Die Zusammensetzung der Komplexe wurde durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie ermittelt.

Diskussion der IR- und NMR-Spektren



Tab. 4 Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten für **13** und **14**, Angaben in [ppm]

	[CDTNiCN] $^+$ -Li $^+$ (TMEDA) 13	[CDTNiCN] $^+$ -Li $^+$ (PMDTA) 14
C-1,C-2	87.8, 84.8	87.7, 85.0
C-3,C-4	39.9, 39.3	39.8, 39.2
C-5	174.1	173.8

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind für den [CDTNiCN] $^+$ -Teil außerordentlich ähnlich. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der in $[\text{D}_8]$ -THF gemessenen Komplexe werden bei -30°C für die olefinischen und aliphatischen Kohlenstoffatome des CDT-Liganden zwei Signalpaare erhalten, wie sie bei tetraedrischer Koordination des Nickel(0) zu erwarten sind. Die gleichartige Komplexierung aller drei Doppelbindungen wird auch durch das IR-Spektrum (KBr) bestätigt. Es wird eine gegenüber $\text{Ni}(\text{CDT})$ ($\nu(\text{C}=\text{C}) = 1516\text{ cm}^{-1}$) zu größeren Wellenzahlen verschobene $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande bei 1523 cm^{-1} gefunden. Weitere Absorptionen im Bereich freier und komplexierter Doppelbindungen werden

nicht beobachtet. Die C=N-Valenzschwingung liegt für beide Verbindungen bei 2034 cm^{-1} .

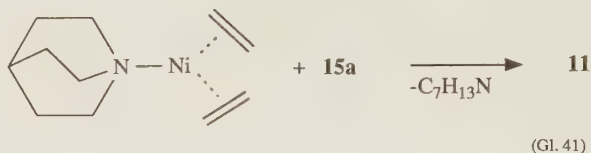
Die chemische Verschiebung des Cyanidkohlenstoffatoms ist in beiden Verbindungen mit $\delta = 174.1$ (**13**) und $\delta = 173.8$ (**14**) nahezu gleich und liegt damit, wie ein Vergleich mit dem Komplex $[(\text{TPP})_3\text{NiCN}]\text{Li}(\text{THF})_2$ **6** ($\delta = 172.1$ ppm) zeigt, in dem für Nickelcyanide erwarteten Bereich.

Bemerkenswerterweise liegt in **13** das Lithiumkation in der ungewöhnlichen Koordinationszahl 3 vor. Diese wird auch in dem analogen Komplex **6** beobachtet. Lithiumcyanid selbst setzt sich mit überschüssigem TMEDA in etherischer Lösung ebenfalls nur zum Komplex $\text{Li}(\text{TMEDA})\text{CN}$ um.

4.6 Umsetzungen mit weiteren Nickel(0)-olefinkomplexen

Nach der Darstellung der Bis(ethen)(benzaldimin)nickel(0) Komplexe **11** und **12** aus Tris(ethen)nickel(0) war es von Interesse zu prüfen, ob die leicht zugänglichen, phosphan-substituierten Nickel(0)-Olefinkomplexe in analoger Weise zu Lithium-Aldimin-Komplexen umgesetzt werden können. $(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ⁵⁷⁾, $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ⁵⁸⁾ oder $(\text{PCy}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ⁵⁹⁾ reagieren im Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemp. in Ether nicht mit dem lithiierten Aldimin **15**. Offenbar sind weder die Olefinliganden noch die Phosphane in diesen Komplexen durch das Carbanion zu verdrängen. Ebenfalls keine Umsetzungen konnten mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ oder $\text{Ni}_2(\text{COT})_2$ ⁶⁰⁾ erzielt werden.

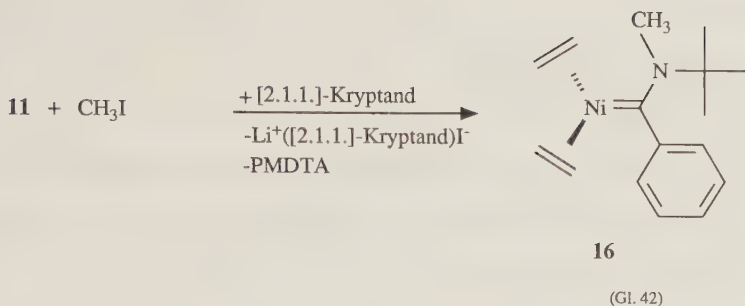
Setzt man (Chinuclidin)bis(ethen)nickel(0), darstellbar aus Tris(ethen)nickel(0) und Chinuclidin ⁶¹⁾ mit **15a** in Ether bei -30°C um, so bildet sich unter Verdrängung des Aminliganden ebenfalls der Lithium-Aldimin-Komplex **11** (Gl. 41).



5 Umsetzung der Aldiminkomplexe **11** und **12** mit Elektrophilen

5.1 Darstellung von Bis(ethen)[(N-Methyl-N-^tButylamino)(phenyl)]carben Nickel(0)

Versuche, **11** oder **12** durch Umsetzung mit Alkylierungsreagenzien wie Triäthyl-oxoniumtetrafluoroborat, Dimethylsulfat oder Methyljodid in die neutralen Heterocarbenkomplexe zu überführen, waren zunächst erfolglos. Bei Temperaturen unterhalb von -20°C waren keine Umsetzungen zu beobachten, bei erhöhten Reaktionstemperaturen entstanden stets Produktgemische, die weder aufgetrennt noch näher charakterisiert werden konnten. Führt man die Umsetzungen jedoch in Gegenwart des Cryptanden 4,7,13,18-Tetraoxa-1,10-diazabicyclo-[8.5.5]eicosan = Kryptofix 211 durch, der mit dem Li⁺-Ion ein sehr stabiles Cryptat bildet⁶²⁾, so läßt sich unter Verwendung von Methyljodid bereits bei -30°C in guten Ausbeuten der Carbenkomplex **16** darstellen (Gl. 42).



Einen ähnlichen Effekt bei der Darstellung von Fe(0)-carbenkomplexen beobachteten *M. F. Semmelhack* et al. ⁶³⁾. So lassen sich Acylferrate mit Alkylierungsmitteln nur in Gegenwart stark koordinierender Lösungsmittel wie HMPA zu Carbenkomplexen umsetzen.



Ohne HMPA bilden sich dagegen Eisenalkylkomplexe, die im Sinne einer Collman-Reaktion ⁶⁴⁾ zu Eisencarbonylen und Ketonen weiterreagieren.

16 kristallisiert in orangefarbenen Prismen, die sich oberhalb von Raumtemperatur rasch zersetzen. In der Kälte ist **16** in THF gut, in Ether und Pentan deutlich schlechter löslich.

Der Komplex wurde durch Massenspektroskopie, Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im Massenspektrum tritt der Molekülpeak mit einer Intensität von etwa 1.4 % (70eV/50°C) auf. Die weiteren Peaks bei *m/e* = 261, 233 und 177 lassen sich durch die sukzessive Abspaltung beider Ethenliganden sowie von einer Isobuteneinheit erklären.

Diskussion der NMR-Spektren

Die NMR-Spektren einer Lösung von **16** in $[D_8]$ -THF sind zwischen -110°C und -30°C temperaturabhängig. Aus ihnen kann die in Abb. 1 gezeigte Struktur des Carbenkomplexes abgeleitet werden.

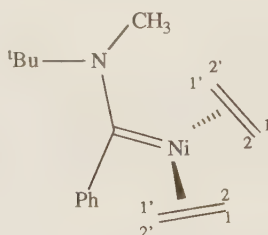


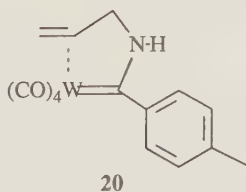
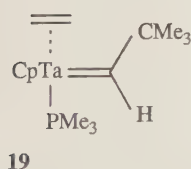
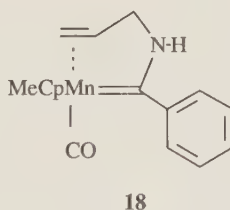
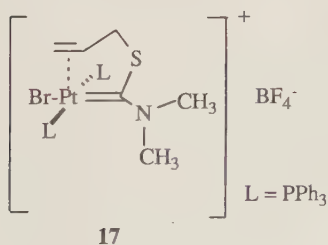
Abb. 1 Anordnung der Liganden in **16**

Bei -110°C werden für die Ethenkohlenstoffatome zwei scharfe Signale bei $\delta = 50.4$ und 46.0 ppm beobachtet, die sich ab -80°C verbreitern. Die Signale koaleszieren bei $T_C \approx -50^\circ\text{C}$ aufgrund schneller Ethenrotation um die Koordinationsachse zum Nickel. Bei -30°C erscheint für die Ethenkohlenstoffatome ein scharfes Signal bei $\delta = 48.6$ ppm. Für die Ethenprotonen beobachtet man bei dieser Temperatur eine bei $\delta = 2.28$ ppm zentrierte Signalgruppe. Die Kopplungskonstanten $J_{H_1-H_1'} = 13.9$ Hz, $J_{H_1-H_2} = 10.2$ Hz und $J_{H_1-H_2'} = -1.6$ Hz wurden dabei durch Iteration ermittelt. Gegenüber dem Lithium-Aldiminkomplex **11** sind damit sowohl die Ethenliganden als auch der Carbenkohlenstoff, für den eine chemische Verschiebung von $\delta_C = 280.4$ beobachtet wird, stärker entschirmt.

Für eine Einschränkung der Rotation um die C-N-Bindungsachse, wie sie für zweifach heterostabilisierte Carbenkomplexe beobachtet wird, konnte bis -110°C kein Hinweis gefunden werden.

Besonderes Interesse galt der chemischen Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms. Für Aminocarbenkomplexe werden die Carbensignale im Vergleich zu den entsprechenden Alkoxy-carbenen im allgemeinen zu höherem Feld verschoben, da der schwächer elektronegative Stickstoff besser zur Ladungsübertragung zum Carbenkohlenstoffatom hin geeignet ist als der stärker elektronegative Sauerstoff. So beobachtet man für den Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{OMe}$ ⁶⁵⁾ das Signal des Carbenkohlenstoffatoms bei $\delta = 351$ ppm, für $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2$ ⁶⁶⁾ dagegen bei $\delta = 270$ ppm. Mit $\delta = 280.4$ ppm liegt das Signal des Carbenkohlenstoffatoms in **16** in dem für Aminocarbene charakteristischen Bereich⁶⁷⁾.

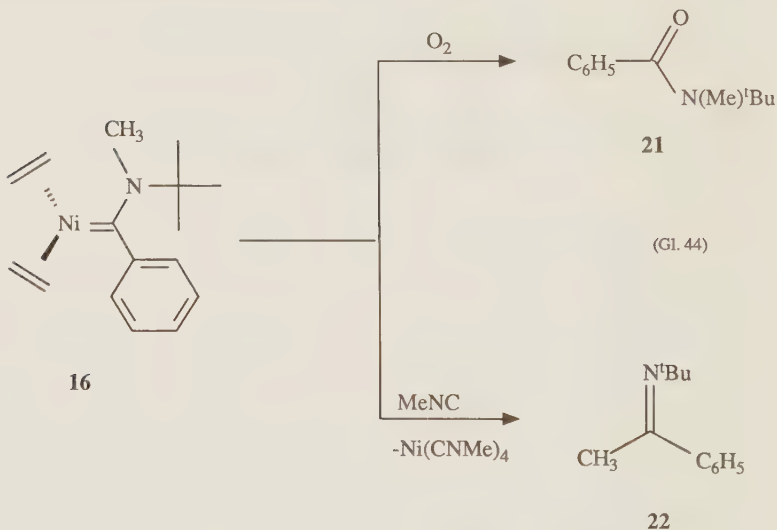
16 stellt den ersten $16e^-$ -Carbenkomplex des Nickels(0) dar, zudem handelt es sich um den ersten Übergangsmetallcarbenkomplex mit ausschließlich olefinischen Liganden. Bislang bekannt gewordene Carbenkomplexe mit Alkenliganden wie **17** ⁶⁸⁾, **18** ⁶⁹⁾, **19** ⁷⁰⁾ oder **20** ⁷¹⁾ weisen zusätzliche, stabilisierende Liganden wie Kohlenmonoxid oder Phosphane auf.



5.1.1 Chemische Charakterisierung von 16

5.1.2 Oxidation mit Sauerstoff

Zur chemischen Charakterisierung von **16** wurde eine Lösung des Komplexes in Toluol mit Sauerstoff umgesetzt. Dabei bildet sich in 60%iger Ausbeute das (N-Methyl-N-1.1-dimethylethyl)benzamid **21**. Offenbar stellt die Oxidation eine gute Methode zur Charakterisierung des Aminocarbenliganden dar (siehe Kap. 3.2.3 und 5.2.2).

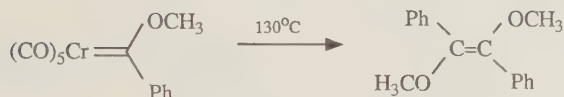


5.1.3 Umsetzung mit Methylisocyanid

Setzt man **16** mit vier Äquivalenten Methylisocyanid um, so bildet sich praktisch quantitativ Tetrakis(methylisocyanid)nickel(0). Der verdrängte Carbenligand lagert sich dabei unter Wanderung der N-Methylgruppe in das N-Dimethylethylacetophenonimin **22**

um. Die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute beträgt 26.9%.

Eine Dimerisierung des Carbenliganden ist oftmals charakteristisch für Carbenkomplexe. So gelingt nach *E. O. Fischer* et al.⁷²⁾ die Synthese der E/Z-Isomeren des 2.3-Dimethoxystilbens durch thermische Abspaltung aus dem Chromcarbenkomplex (Gl. 45).



(Gl. 45)

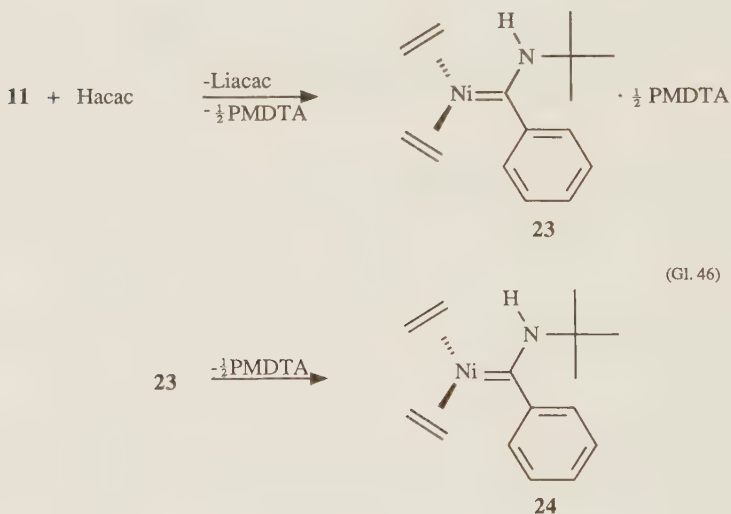
Im vorliegenden Fall jedoch wird keine derartige Verknüpfung zweier Carbenliganden beobachtet.

Umsetzung mit Kohlenmonoxid

Auf die Umsetzung von **16** mit Kohlenmonoxid zum Tricarbonyl[(N-Methyl-N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) **49** wird in Kapitel 7.3. genauer eingegangen.

5.2 Darstellung von Bis(ethen)[(N-1.1-Dimethylethylamino)(phenyl)carben]- nickel(0) **24**

Setzt man **11** mit Acetylaceton in Ether bei -30°C um, so lässt sich aus der Reaktionslösung in 65 %iger Ausbeute der Carbenkomplex **23** isolieren (Gl. 46).



Der Komplex **23** kann durch einfaches Umkristallisieren aus Pentan in **24** überführt werden. Beide Verbindungen sind in Lösung sowie in Substanz bis Raumtemperatur stabil. Unter einem Ethendruck von 100 bar zersetzten sich Lösungen von **23** oder **24** erst oberhalb von 60°C (siehe Kap. 6.5.1). Die orangefarbenen Kristalle von **23** und **24** lösen sich in THF, Toluol und Ether sehr leicht, in Pentan etwas weniger gut.

Die Zusammensetzung der Komplexe wurde durch Elementaranalyse, Massenspektroskopie, IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie ermittelt. Da sich Lösungen von **23** wie Gemische von **24** mit dem freien Chelatliganden verhalten, wird im

folgenden nur die Charakterisierung von **24** beschrieben. Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak mit einer Intensität von etwa 3 % (70eV/40°C). Analog zu **16** können die weiteren Signale bei $m/e = 247$, 219 und 163 durch eine zweifache Ethenabspaltung gefolgt vom Verlust eines Isobutenmoleküls erklärt werden. Im IR-Spektrum wird für die NH-Schwingung eine breite Bande bei 3310 cm^{-1} beobachtet. Die Lage dieser Bande ist dabei sehr ähnlich wie die für vergleichbare Pt(II)- und Pd(II)-aminocarbenkomplexe⁷³).

Diskussion der NMR-Spektren

Die NMR-Spektren einer Lösung von **24** in $[D_8]$ -THF sind wie die des Carbenkomplexes **16** temperaturabhängig. Aus der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum beider Verbindungen kann auf eine identische Struktur geschlossen werden. Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms ist gegenüber **16** lediglich um 3.1 ppm hochfeldverschoben.

Während für die Ethenkohlenstoffatome bei 30°C nur ein scharfes Signal bei $\delta_{\text{C}} = 48.3$ ppm beobachtet wird, erscheinen bei -100°C aufgrund eingeschränkter Rotation zwei scharfe Signale bei $\delta = 49.3$ und 45.0 ppm. Im Einklang damit erscheint bei 30°C für die beiden unterschiedlichen Ethenprotonen H1 und H2 (siehe Abb. 1) ein Multiplett bei 2.28 ppm; die Kopplungskonstanten $J_{\text{H1-H1}'} = 14.1\text{ Hz}$, $J_{\text{H1-H2}} = 10.2\text{ Hz}$ und $J_{\text{H1-H2}'} = -1.6\text{ Hz}$ wurden wie für **16** durch Iteration ermittelt. Bei -80°C können die Signale für die unterschiedlichen Protonen nicht mehr aufgelöst werden, so daß nur noch ein breites Signal bei $\delta = 2.27\text{ ppm}$ beobachtet wird. Für das Aminoprotone beobachtet man ein breites Signal bei $\delta_{\text{H}} = 9.59\text{ ppm}$. Dieser Verschiebungswert liegt in dem für Aminocarbenkomplexe charakteristischen Bereich, so wird beispielsweise für den Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{NH}_2$ ⁷⁴) das Signal der Aminoprotonen bei 10.25 ppm (D_6 -Aceton) beobachtet.

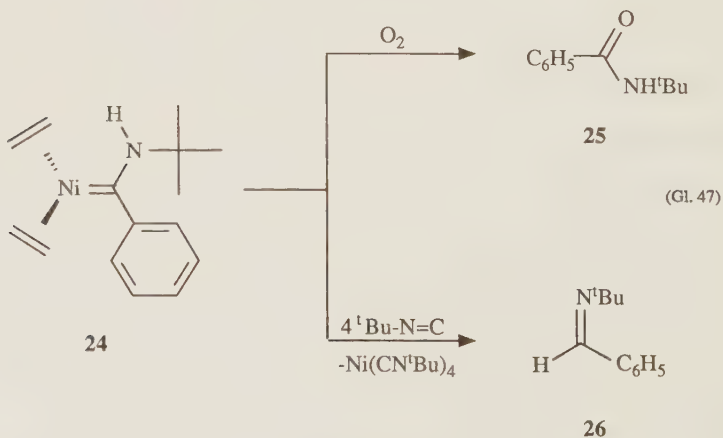
5.2.1 Chemische Charakterisierung von 24

5.2.2 Oxidation mit Sauerstoff

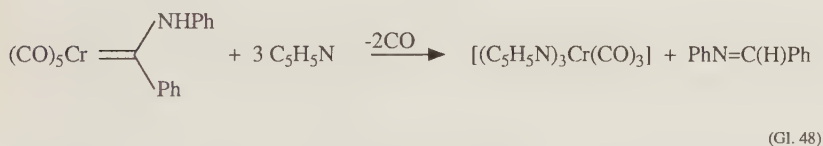
Die zur chemischen Charakterisierung von **24** durchgeführte Umsetzung mit Sauerstoff liefert in 90%iger Ausbeute N-1.1-Dimethylethylbenzoesäureamid **25** (Gl. 47).

5.2.3 Umsetzung mit tert.-Butylisocyanid

Die Reaktion von **24** mit vier Äquivalenten ${}^t\text{BuNC}$ in Toluol liefert in 96%iger Ausbeute Tetrakis(tert.-butylisocyanid)nickel(0) **1**. Der verdrängte Carbenligand stabilisiert sich durch eine 1,2-Wasserstoffverschiebung zur Schiffschen Base **26**; die gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute beträgt 60.0%.



Die Reaktion verläuft im Vergleich zu der analogen Reaktion des Carbenkomplexes **16** wesentlich einheitlicher und liefert weniger Nebenprodukte. Dimerisationsprodukte des Carbenliganden werden ebenfalls nicht beobachtet. Führt man die Verdrängungsreaktion mit einem Überschuß der Olefine 1,5-Cyclooctadien oder Cyclooctatetraen durch, so bilden sich die Komplexe Ni(COD)_2 und Ni_2COT_2 , ohne daß Cyclopropanisierungsprodukte beobachtet werden. **24** stellt somit im Einklang mit Untersuchungen an anderen Carbenkomplexen⁷⁵⁾ keine Quelle für freie Carbene dar. Eine vergleichbare Verdrängungsreaktion eines Aminocarbenliganden durch Pyridin, die unter Umlagerung verläuft, wird von *J. A. Connor*⁷⁶⁾ beschrieben (Gl. 48).



Umsetzung mit Kohlenmonoxid

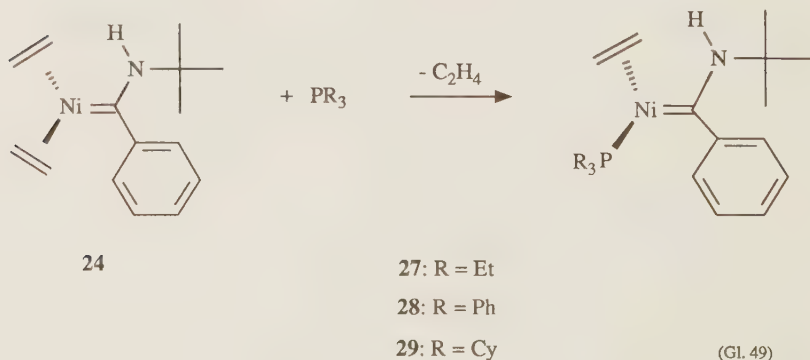
Die Umsetzung von **24** mit Kohlenmonoxid zum Tricarbonyl[(N-1,1-Dimethylethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) **50** wird in Kapitel 7.3 beschrieben.

5.3 Umsetzung mit Phosphanen

Nach der Synthese der koordinativ ungesättigten Bis(ethen)carbennickel(0)-Komplexe war es von Interesse zu prüfen, inwieweit die Substitution der Ethenliganden durch Phosphane möglich ist und welchen Einfluß diese Substitution auf Stabilität und Reaktivität der Nickel-Carbeneinheit nimmt. Der Lithium-Aldimin-Komplex **11** setzt sich mit Phosphanen wie Triphenyl- oder Tricyclohexylphosphan bei Temperaturen unterhalb von -20°C nicht um, bei erhöhter Temperatur werden dagegen stets Produktgemische isoliert. Zur Darstellung der phosphansubstituierten Carbenkomplexe wurde daher stets der präparativ leicht zugängliche Carbenkomplex **24** eingesetzt.

5.3.1 Darstellung der Monophosphan(ethen)nickel(0)carbenkomplexe

Die Umsetzung von **24** mit Triethylphosphan, Triphenylphosphan oder Tricyclohexylphosphan führt nach Gl. 49 unter Substitution eines Ethenliganden zu den Carbenkomplexen **27** bis **29**.



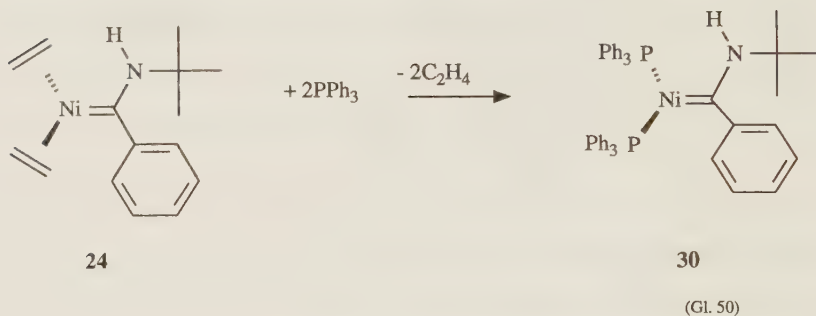
Die Komplexe **28** und **29** werden in Form roter Kristalle isoliert, während **27** bei etwa 0°C unzersetzt zu einem roten Öl schmilzt. Die Komplexe sind sowohl als Feststoff als auch in Lösung thermisch wesentlich stabiler als der Bisethencarbenkomplex **24**; die Zersetzungspunkte von **28** und **29** liegen oberhalb von 100°C. Beide Komplexe sind sogar kurzzeitig an der Luft stabil.

Die Substitution eines Ethenliganden durch Phosphane führt offensichtlich zu einer Stabilisierung der Carbenkomplexe. Es war nun von Interesse zu prüfen, ob auch die zweite Etheneinheit durch Phosphane zu verdrängen ist und ob dadurch eine weitere Stabilisierung der Carbenkomplexe erreicht werden kann.

Die Umsetzung von **24** mit zwei Äquivalenten PEt_3 oder P^iPr_3 lieferte stets komplexe Produktgemische, die nicht getrennt werden konnten. Mit PPh_3 dagegen gelingt die Synthese des Bisphosphancarbenkomplexes **30**, während die Umsetzung mit PCy_3 , möglicherweise aufgrund des größeren sterischen Aufwandes des Phosphans, nur zum Monosubstitutionsprodukt **29** führt.

5.3.2 Darstellung von Bis(triphenylphosphan)[(N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)-carben]nickel(0) (**30**)

Die Umsetzung von **24** mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphan in Toluol liefert in 57%iger Ausbeute den Carbenkomplex **30** (Gl. 50).

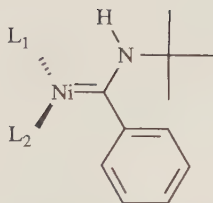


30 bildet feine rote Kristalle und zersetzt sich oberhalb von 148°C.

Die Strukturen von **27** bis **30** wurden durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie bestimmt. Aus der massenspektroskopischen Untersuchung konnten keine Hinweise auf die Struktur erhalten werden, da sich alle Komplexe unter den gegebenen Bedingungen im Massenspektrometer zersetzten.

Diskussion der NMR-Spektren

Die NMR-Spektren von **27** bis **30** wurden in $[\text{D}_8]$ -THF aufgenommen und sind im Bereich von -30°C bis +50°C temperaturabhängig. Die wichtigsten NMR-Daten sind in Tabelle 5 aufgeführt.



Tab.5 Ausgewählte NMR-Parameter der Komplexe **24**, **27** - **30** bei -30°C in [D₈]-THF.

Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in [Hz]

L ₁	PEt ₃	PCy ₃	PPh ₃	PPh ₃	C ₂ H ₄
L ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	PPh ₃	C ₂ H ₄
Ni=C	256.6	264.6	266.0	244.2	280.4
J _{PC}	10.4	10.6	8.1	27.0	-
H ₂ C=CH ₂	38.3,31.6	38.1,30.5	42.8,40.1	-	48.6
J _{PC}	16.3, 4.9	15.6, 5.2	15.1, 3.8	-	-
T _C	57°C	>30°C	~30°C	-	<-30°C
P	20.6s	41.3s	39.1s	30.5s	-

Der Habitus der ¹³C-NMR-Spektren ist bei allen Komplexen ähnlich. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, führt die Substitution eines Ethenliganden in **24** durch Phosphanliganden grundsätzlich zu einem Hochfeldshift für das Carbenkohlenstoffatom. Es ist auffallend,

daß dabei die beiden Phosphane PPh_3 und PCy_3 nahezu zu der gleichen chemischen Verschiebung des Carbenkohlenstoffatoms führen. Da für den elektronischen Parameter χ , der ein Maß für die π -Akzeptorstärke der Phosphane darstellt, gilt: $\text{PPh}_3 \gg \text{PEt}_3 > \text{PCy}_3$, für den sterischen Anspruch der Phosphane dagegen: $\text{PCy}_3 \geq \text{PPh}_3 > \text{PEt}_3$ ⁷⁷⁾, wird die Größe des Hochfeldshifts möglicherweise durch den sterischen Bedarf der Phosphane bestimmt ⁷⁸⁾.

Einen weiteren deutlichen Einfluß nehmen die Phosphanliganden auf die Rotation des Ethenliganden um die Koordinationsachse zum Nickel. Während in den Bis(ethen)carbenkomplexen **16** und **24** die Ethenliganden bereits oberhalb von -30°C frei rotieren, wird dieser Effekt in den Monophosphancarbenkomplexen erst oberhalb von $+30^\circ\text{C}$ beobachtet.

In den ^1H -NMR-Spektren werden von -30°C bis $+30^\circ\text{C}$ für die Ethenliganden nur breite Signale beobachtet.

Anhand der spektroskopischen Daten und unter Annahme eingeschränkter Rotation um die Nickel-Carbenbindung kann folgende Struktur für die phosphansubstituierten Carbenkomplexe abgeleitet werden:

1. Da für den Bisphosphankomplex **30** im $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur ein Singulettsignal und kein AB-System beobachtet wird, muß die Ebene $\text{N-C}_{\text{Carben}}\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ senkrecht zu der Ebene $\text{L}_1\text{-Ni-L}_2$ ausgerichtet sein (Abb. **2**). Eine derartige Orientierung der Liganden wird auch in quadratisch planaren Carbenkomplexen des Platin(II) beobachtet ⁷⁹⁾. Diese Anordnung der Liganden wird in erster Linie durch sterische und nicht durch elektronische Faktoren begünstigt ⁸⁰⁾.

Planare Anordnung beider Ebenen zueinander würde zudem bei den Monophosphankomplexen **27** bis **29** Anlaß zur Bildung von E/Z-Isomeren geben, die nicht beobachtet werden.

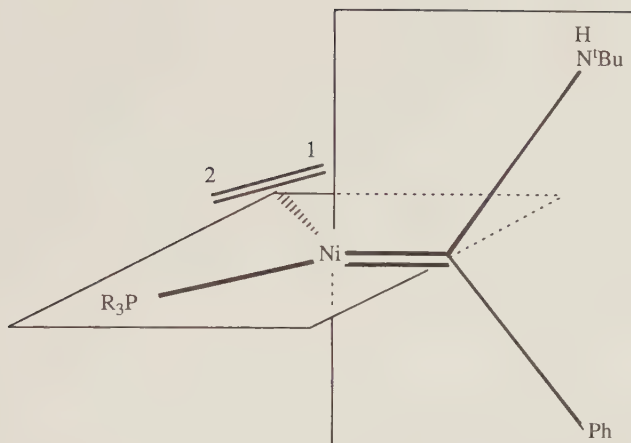


Abb. 2 Anordnung der Liganden in den phosphansubstituierten Carbenkomplexen

2. Aufgrund der großen Unterschiede der Kopplungskonstanten J_{PC} kann bei eingefrorener Ethenrotation um die Koordinationsachse zum Nickel auf eine planare Anordnung des Ethenliganden in der Ebene L_1 -Ni- L_2 geschlossen werden. Dabei kann das ^{13}C -NMR-Signal mit der größeren Kopplung J_{PC} anhand empirischer Daten ⁸¹⁾ dem zum Phosphor quasi "trans"-ständigen Kohlenstoffatom C-1, das Signal mit der kleineren Kopplung dem zum Phosphor "cis"-ständigen Kohlenstoffatom C-2 zugeordnet werden.

3. In keinem der beschriebenen Carbenkomplexe wird eine Einschränkung der Rotation um die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Bindung beobachtet. Gegenüber der Bindung in zweifach heterosubstituierten Carbenkomplexen besitzt diese Bindung offenbar keinen oder allenfalls geringen Doppelbindungscharakter.

5.4 Umsetzung mit Chelatphosphanen

Die Umsetzung des Bisethencarbenkomplex **24** mit Phosphanen zeigte, daß nur mit Triphenylphosphan ein Bisphosphancarbenkomplex zugänglich war, während bei der Reaktion mit aliphatisch substituierten Phosphanen wie PEt_3 oder P^iPr_3 stets Produktgemische entstanden. Mit dem sterisch anspruchsvolleren PCy_3 ist die Verdrängung nur eines Ethenliganden möglich. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob durch die Reaktion mit Chelatphosphanen Carbenkomplexe zugänglich sind, die nur aliphatisch substituierte Phosphane enthalten.

5.4.1 Darstellung von $(\text{d}^1\text{ppe})(^t\text{BuN}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})\text{Ni}(0)$ (**33**)

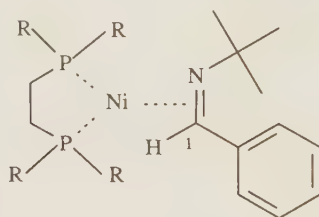
und $(\text{dcpe})(^t\text{BuN}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})\text{Ni}(0)$ (**34**)

Bei der Umsetzung von **24** mit Bis(diisopropylphosphino)ethan oder Bis(dicyclohexylphosphino)ethan in Toluol bei 0°C lassen sich keine Carbenkomplexe nachweisen, sondern es bilden sich nach (Gl. 51) die Iminkomplexe **33** und **34**. Auf den möglichen Bildungsmechanismus dieser Produkte wird in Kap. 5.4.4. näher eingegangen.

33 und **34** entstehen in Form orangegelber Kristalle. Die Komplexe sind in aliphatischen Kohlenwasserstoffen schlecht, in Toluol, Ether oder THF dagegen gut löslich. Die Verbindungen sind für einige Minuten an der Luft stabil und zersetzen sich oberhalb von 160°C (**33**) bzw. 179°C (**34**).

Diskussion der NMR-Spektren

Die NMR-Spektren von **33** und **34** wurden in $[D_8]$ -THF und $[D_8]$ -Toluol aufgenommen und zeigen für den Iminliganden einen sehr ähnlichen Habitus. Die wichtigsten NMR-Daten sind in Tab. 6 zusammengestellt.



Tab. 6 Ausgewählte NMR-Parameter für **33** und **34**

R	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₁
P	63.5, 65.9	59.7, 57.0
J _{PP}	70.0	70.2
C-1	67.7	68.3
J _{C1-H1}	150	150
H-1	5.05	4.95

Chemische Verschiebungen in [ppm]

Kopplungskonstanten in [Hz]

Die Umwandlung des sp²-hybridisierten Carbenkohlenstoffatoms in den ebenfalls sp²-hybridisierten Iminkohlenstoff bewirkt eine drastische Hochfeldverschiebung von über

200 ppm. Die Kopplungskonstante $^1J_{C(1)-H(1)} = 150$ Hz ist mit der Iminstruktur vereinbar. Die Lage der Resonanzsignale der aromatischen Kohlenstoffatome wird beim Übergang von der Carben- in die Iminstruktur nur wenig beeinflusst und ist in den beiden Iminkomplexen nahezu identisch.

Die Umlagerung des Carben- in den Iminliganden zeigt sich auch in den 1H -NMR-Spektren sehr deutlich. Während für die NH-Protonen in allen Carbenkomplexen breite Resonanzsignale im Bereich von 9 bis 10 ppm beobachtet werden, sind die Signale der heteroolefinischen Protonen um ca. 4 ppm zu höherem Feld verschoben und zeigen eine deutliche Kopplung zu den Phosphoratomen der Chelatliganden. Die chemische Verschiebung der Protonen in Heteroolefinkomplexen ist im starken Maße von den Donor/Akzeptoreigenschaften der übrigen Liganden abhängig. Reine n-Donorliganden wie TMEDA bewirken dabei den stärksten Hochfeldshift. So beträgt die chemische Verschiebung des olefinischen Protons im $(TMEDA)Ni(PhCH=NPh)$ $\delta = 2.62$ ppm⁸².

Im $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR-Spektrum der Iminkomplexe beobachtet man ein AB-System. Dies spricht für eine trigonal-planare Koordination des Nickels durch die Chelatphosphane und den Iminliganden.

5.4.2 Einkristallstrukturanalyse von 33

Zur Ermittlung der genauen Geometrie von **33** wurde eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt.

Die für $d^1ppeNi(PhCH=N^tBu)$ gefundene Kristallstruktur ist in Abb. **3** wiedergegeben. In der Tabelle **7** sind ausgewählte Bindungswinkel und Bindungsabstände aufgeführt.

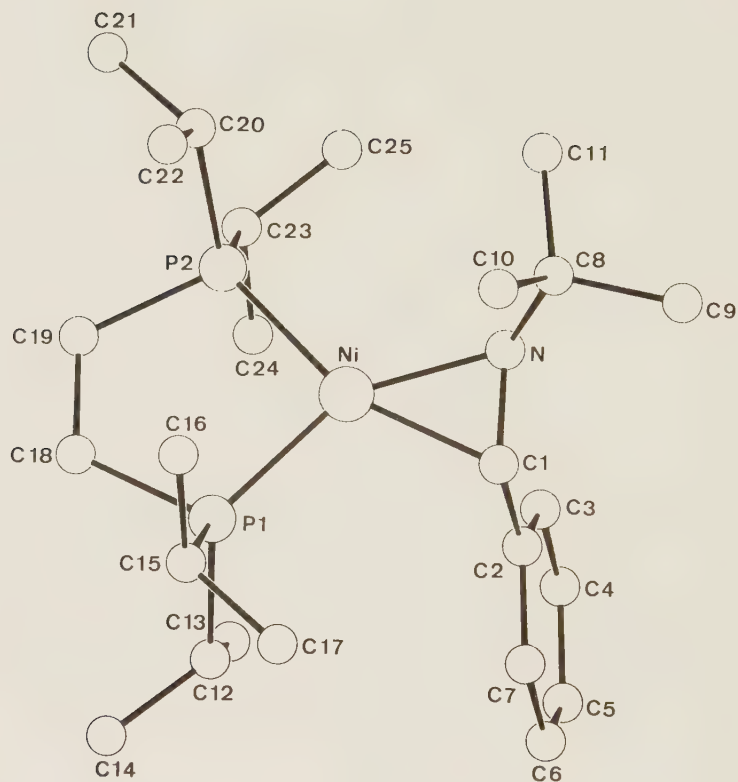


Abb. 3 Molekülstruktur von (diⁱppe)Ni(PhCH=N^tBu) (33)

Tab. 7 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in **33**

Ni - P1	2.168(1)	P2 - Ni - P1	91.3(1)
Ni - P2	2.174(1)	P1 - Ni - C1	110.4(1)
Ni - N	1.921(3)	C1 - Ni - N	41.2(1)
Ni - C1	1.975(3)	P2 - Ni - N	117.1(1)
C1 - N	1.372(4)	C2-C1-N-C8	142.6(1)

33 kristallisiert in monoklinen Prismen in der Raumgruppe Cc. Die asymmetrische Einheit enthält vier Moleküle. Da in **33** der Chelatphosphan-Nickel-Fünfring gefaltet ist und das Molekül keine Spiegelebenen aufweist, liegen im Kristall zwei stereoisomere Verbindungen im Verhältnis 1:1 vor.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt den trigonal-planaren Aufbau des Komplexes. Der Iminligand ist side-on an das Nickelatom gebunden, die Ebenen P1-Ni-P2 und N-Ni-C1 sind dabei um einen Winkel von 7.81° gegeneinander verdreht. Die C=N-Doppelbindung ist durch die Komplexierung von 1.279 Å in freien Schiff'schen Basen⁸³⁾ auf 1.372 Å aufgeweitet worden, erreicht jedoch nicht die Bindungslänge einer reinen C-N-Einfachbindung, für die ein mittlerer Bindungsabstand von 1.469 Å⁸³⁾ beobachtet wird.

Die Abstände Ni-N (1.921 Å) und Ni-C1 (1.975 Å) sind annähernd gleich groß und vergleichbar mit dem Abstand Fe-C (1.940 Å) bzw. Fe-N (2.007 Å) in dem Dihaptoiminoacylkomplex [Fe(CO)₂(PMe₃)₂(η²-C(Me)=N-CMe₃)]I⁸⁴⁾. Die Phenylgruppe und die tert.-Butylgruppe sind transständig zueinander angeordnet, der Torsionswinkel C2-C1-N-C8 beträgt -142.64°.

5.4.3 Diskussion des Bildungsmechanismus

Der Mechanismus der Umlagerung des Carbenliganden in den Iminliganden ist bislang nicht bekannt. Möglicherweise findet zunächst eine β -H-Eliminierung des Aminprotons unter Bildung einer Nickelhydridspezies statt. Aus dieser würde sich dann im Sinne einer 1,2-Wasserstoffverschiebung das Heteroolefin bilden, welches in der Koordinationssphäre des Nickels gebunden bleibt.

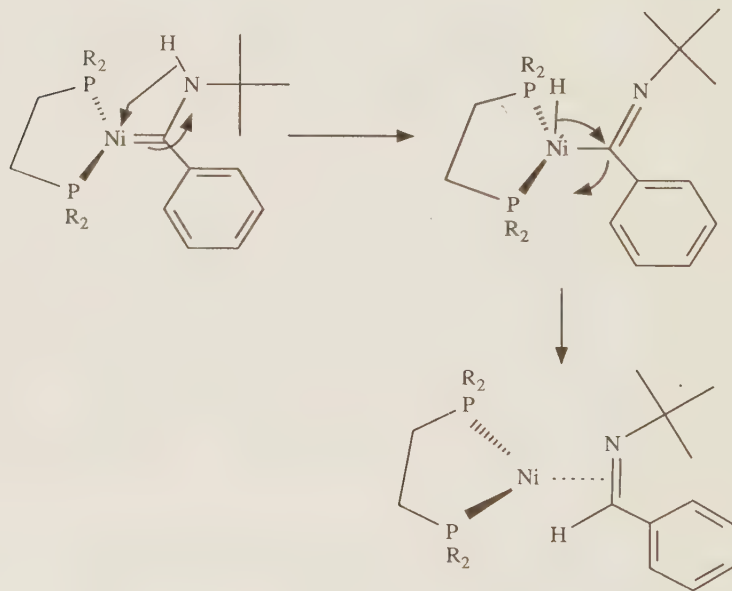
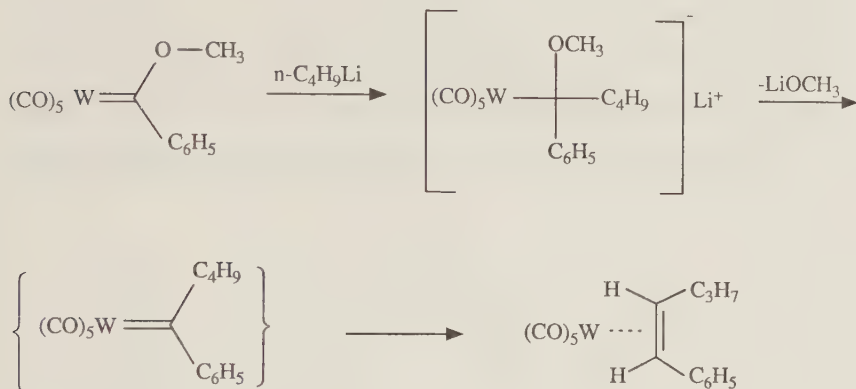


Abb. 4 Möglicher Bildungsmechanismus für **33** und **34**

Eine vergleichbare Wasserstoffverschiebung beobachteten *E. O. Fischer* und *W. Held* ⁸⁵⁾ an Wolframcarbenkomplexen. Bei dem Versuch, durch Umsetzung von Penta-carbonyl[(Phenyl)(Methoxy)carben]-Wolfram mit Lithiumalkylen zu Aryl-Alkyl-Carben-

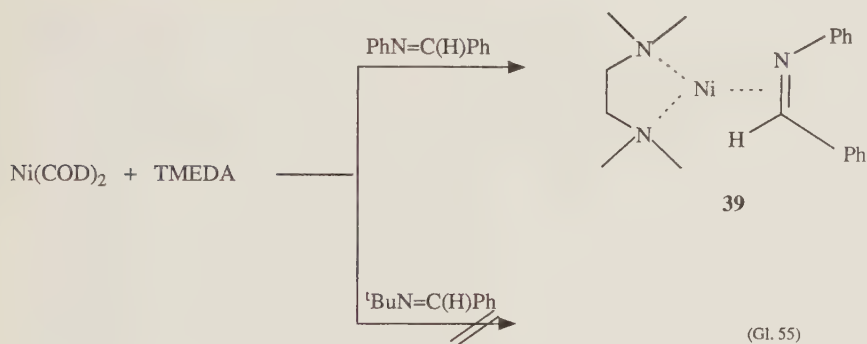
komplexen zu gelangen, konnte nur der π -Olefinkomplex isoliert werden (Gl. 52).



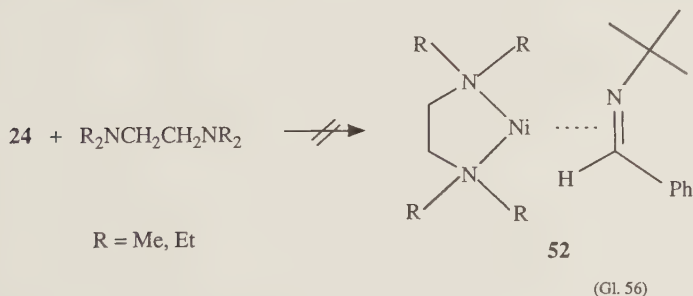
(Gl. 52)

Die treibende Kraft für die Umlagerung des Aminocarbenliganden ist möglicherweise rein elektronischer Natur. Wie MO-Berechnungen⁸⁶⁾ sowie XPES-Messungen an Metallcarbenkomplexen⁸⁷⁾ zeigen, stellen Aminocarbene zwar gute σ -Donoren dar, besitzen jedoch nur ein geringes π -Akzeptorvermögen. Die Substitution der Ethenliganden durch die stärker basischen aliphatischen Chelatphosphane an dem elektronenreichen Nickelzentrum mit d^{10} -Konfiguration würde aufgrund des schwachen π -Akzeptorvermögens des Carbenliganden zu einem hohen Ladungsüberschuß am Nickel führen. Heteroolefine wie Carbonylverbindungen oder Schiff'sche Basen sind dagegen aufgrund niedriger HOMO- und LUMO-Orbitalenergien⁸⁸⁾ schwache σ -Donoren und starke π -Akzeptoren. Durch die Umlagerung des Carbenliganden in den Iminliganden kann der Ladungsüberschuß am Zentralatom durch eine starke Rückbindung vom Nickel zum Heteroolefin vermindert werden, so daß sich der Komplex auf diese Weise stabilisieren kann.

Möglicherweise bewirkt die Alkylsubstitution des Iminstickstoffatoms über die damit verbundene Verringerung der π -Acidität des Liganden eine Verminderung der Reaktionsfähigkeit. Die verringerte Reaktivität des $\text{PhCH}=\text{N}^t\text{Bu}$ wird auch bei der Umsetzung mit Nickel(0)-olefinkomplexen wie $\text{Ni}(\text{COD})_2$ oder NiCDT deutlich. Diese reagieren mit N-Benzylidenanilin und TMEDA nach Gl. 55 zu dem Hetero-olefinkomplex⁸²⁾ **39**, während mit **26** keine Umsetzung erfolgt.



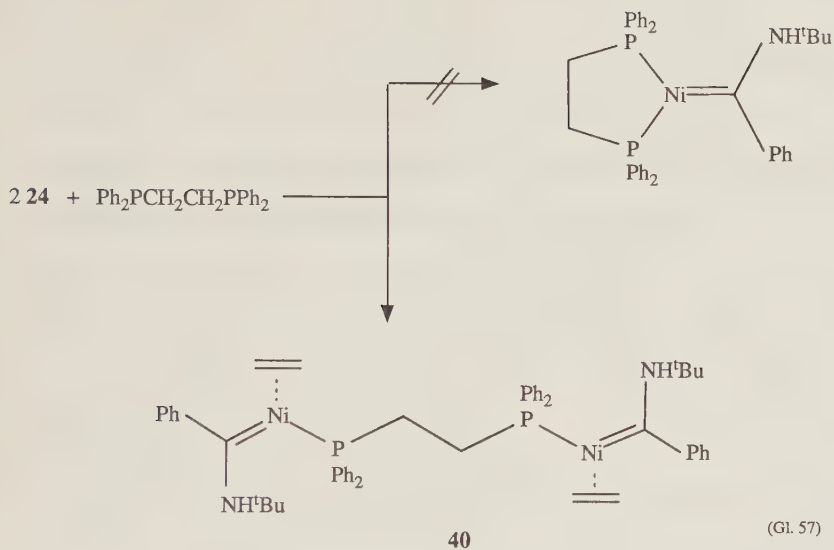
Die Darstellung von **52** durch eine zu Gl.51 analoge Umsetzung des Carbenkomplexes **24** mit TMEDA oder dem noch stärker basischen TEEDA nach Gl. 56 gelang bislang ebenfalls nicht. Aus der Reaktionslösung kann **24** unverändert zurückgewonnen werden.



Nach der Umsetzung des Bisethencarbenkomplexes **24** mit aliphatisch substituierten Chelatphosphanen war es von Interesse zu prüfen, ob die Umlagerung des Carbenliganden auch bei der Reaktion von **24** mit einem weniger basischen Chelatphosphan wie Bis(diphenylphosphino)ethan erfolgt.

5.4.5 Umsetzung von **24** mit Bis(diphenylphosphino)ethan

Die Umsetzung von **24** mit einem Äquivalent Bis(diphenylphosphino)ethan in Toluol bei -30°C führt zu einer tiefroten Lösung, aus der ein rotes, feinkristallines Produkt isoliert werden kann. Der Komplex **40** ist in THF und Toluol schwerlöslich und unterscheidet sich damit deutlich von den Mono- bzw. Bis(phosphan)carbenkomplexen **27** - **30**. Die Elementaranalyse ergibt, daß der Komplex die Zusammensetzung $C_{26}H_{31}NNiP$ bzw. $[C_{26}H_{31}NNiP]_2$ aufweist, d.h. ein Ni-Atom wird nur von einem Phosphoratom koordiniert. Im $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR-Spektrum wird für den Phosphanliganden ein Singulett bei $\delta = 32.5$ ppm beobachtet, woraus geschlossen werden kann, daß keine zu Gl. 51 analoge Umlagerung des Carbenliganden erfolgt ist. Die weiteren NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten, daß bei der Umsetzung nicht der erwartete Chelatkomplex, sondern der Zweikernkomplex **40** entsteht. Der Komplex fällt bei der Reaktion in Form eines 1 : 1 Diastereoisomerengemisches an.

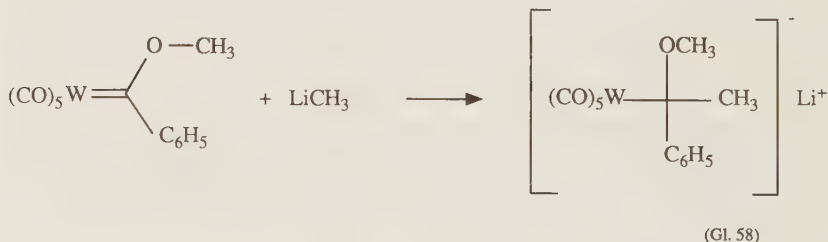


Die NMR-Spektren von **40** wurden bei -10°C in $[\text{D}_7]\text{-DMF}$ aufgenommen. Bei dieser Temperatur ist die Rotation des Ethenliganden um die Koordinationsachse zum Nickel eingefroren und es werden für jedes Diastereoisomere zwei Signale für die Ethenkohlenstoffatome beobachtet. Die Signallage des Carbenkohlenstoffatoms in **40** unterscheidet sich mit $\delta = 265.3$ bzw 265.2 ppm nur unwesentlich von der des Triphenylphosphan(ethen)carbenkomplexes **28** ($\delta = 266$ ppm).

6. Chemisches Verhalten der Carbenkomplexe

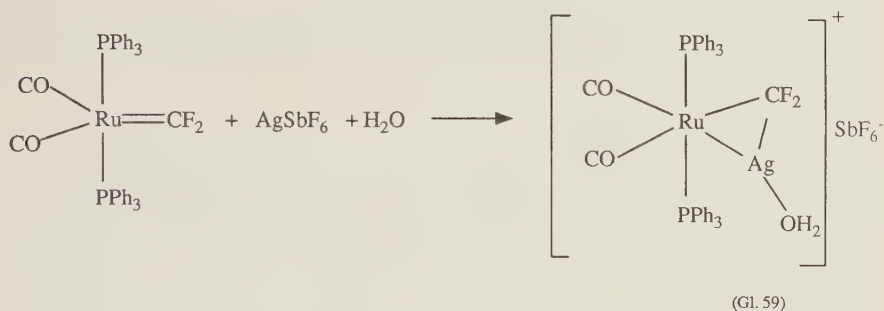
6.1 Einführung

Untersuchungen über die Reaktivität von Übergangsmetallcarbenkomplexen lassen die Einteilung in zwei Gruppen zu. Carbenkomplexe früher Übergangsmetalle besitzen eine ylidartig polarisierte Metall-Kohlenstoffbindung, d. h. das Carbenkohlenstoffatom besitzt nucleophilen Charakter. Als Beispiel sei der von *R. R. Schrock*⁹¹⁾ synthetisierte Komplex $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$ genannt. Derartige Carbenkomplexe werden auch als Alkylidenkomplexe bezeichnet. Carbenkomplexe später Übergangsmetalle besitzen dagegen ein elektrophiles Carbenzentrum. Dieses vermag mit Nucleophilen wie beispielsweise Lithiumorganylen unter Bildung thermisch labiler Additionsprodukte⁹²⁾ zu reagieren (Gl. 58).



Komplexe mit Metallzentren in höheren Oxidationsstufen wie beispielsweise $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{CH}_2]^+$ ⁹³⁾ weisen dabei ein deutlich gesteigertes elektrophiles Verhalten auf. Für Carbenkomplexe später Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen dagegen ist die Klassifizierung der Carbenkomplexe problematischer. Theoretische Berechnungen⁹⁴⁾ an Fe(0)-carbenkomplexen vom *Fischertyp* ergeben im Einklang mit diesen Befunden für das Carbenkohlenstoffatom eine negative Partialladung. *G. R. Clark*⁹⁵⁾ konnte für einen

Carbenkomplex der achten Nebengruppe zeigen, daß elektrophiles oder nucleophiles Verhalten eine Funktion der Oxidationsstufe des Zentralatoms darstellt. Während der Ru(II)-carbenkomplex das erwartete elektrophile Verhalten aufweist und mit einer Reihe von Nucleophilen unter Substitution reagiert, zeigt der analoge Ru(0)-komplex eine stark eingeschränkte Reaktivität gegenüber Nucleophilen und reagiert statt dessen mit Elektrophilen wie H^+ , Ag^+ oder Au^+ (Gl. 59).

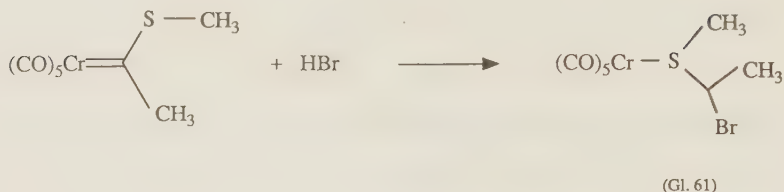


Carbenkomplexe der sechsten Nebengruppe reagieren mit Elektrophilen wie H^+ in unterschiedlicher Weise.

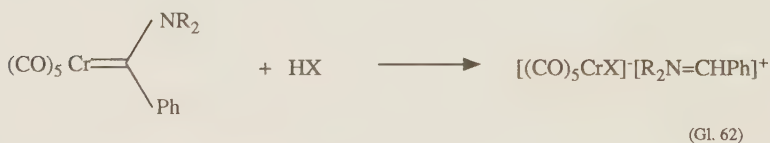
1. Unter Abspaltung des Carbenliganden (Gl. 60) ⁹⁶⁾.



2. Im Sinne einer Additions-Umlagerungsreaktion (Gl. 61) ⁹⁷⁾.



3. Unter Bildung von Iminium-halogenpentacarbonylmetallaten (Gl. 62) ⁹⁸⁾.



Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob die beschriebenen Nickel(0)-carbenkomplexe ein vergleichbares chemisches Verhalten zeigen. Stellvertretend wurde für die Monophosphancarbenkomplexe die Verbindung **28**, für die Bisethencarbenkomplexe der präparativ leicht zugängliche Komplex **24** eingesetzt.

6.2. Umsetzung mit Nucleophilen

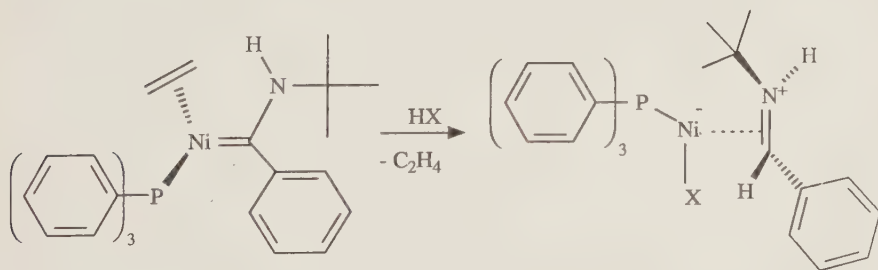
Bei der Umsetzung von **28** mit protischen Nucleophilen wie MeOH oder Me₂NH wird keine Reaktion beobachtet. Auch gegenüber Phenyllithium oder Methylolithium verhält sich **28** im Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemperatur inert.

6.3. Umsetzung mit Carbonylverbindungen

Der Carbenkohlenstoff in **28** besitzt wie in den oben angeführten Ru(0)-carbenkomplexen offensichtlich stark reduzierte elektrophile Eigenschaften. Es galt daher zu prüfen, ob die Metall-Kohlenstoffbindung nicht eventuell ylidartig polarisiert vorliegt. In diesem Falle sollte **28** mit Carbonylverbindungen im Sinne einer Wittig-Reaktion reagieren. Mit CO₂, Aceton oder Acetaldehyd reagiert **28** jedoch nicht. Offenbar besitzt die Carbeneinheit auch keinen ausgeprägt ylidartigen Charakter.

6.4. Umsetzung mit Säuren

Bei der Reaktion von **28** mit etherischer HCl, Eisessig oder Pentafluorphenol bei Raumtemp. entstehen unter Addition an die Ni=C-Bindung und Abspaltung des Ethenliganden Nickeliminiumkomplexe. (Gl. 63)



41: X = CH₃COO

42: X = C₆F₅O

43: X = Cl

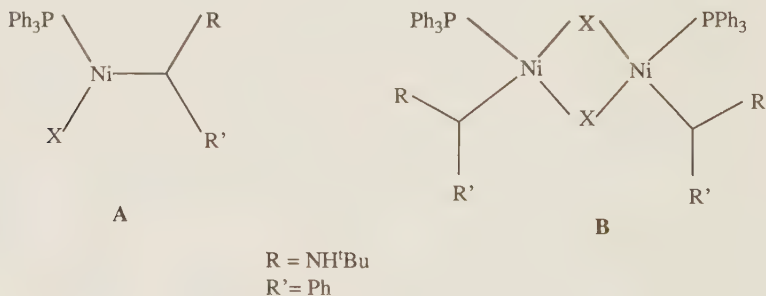
(Gl. 63)

Mit der schwächeren Säure Acetylaceton wird auch bei erhöhter Temperatur keine

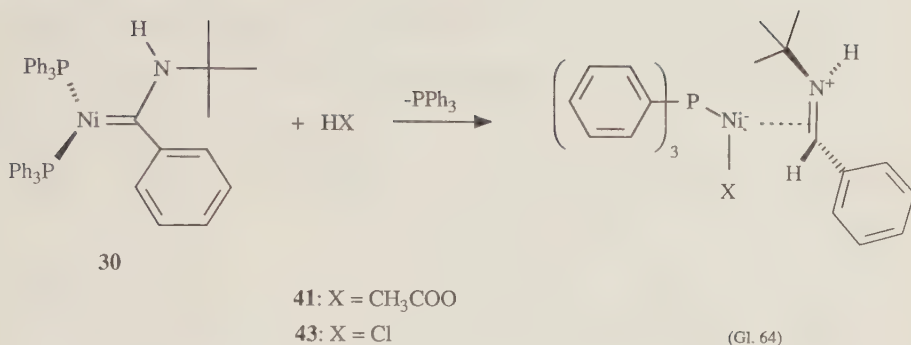
Umsetzung erzielt. Auch mit 8-Hydroxychinolin reagiert **28** nicht.

Die roten, kristallinen Produkte **41** bis **43** stellen stabile Verbindungen mit hohen Schmelz- oder Zersetzungspunkten dar. Die Verbindungen sind in THF mäßig, in Toluol, Ether oder Pentan dagegen schwer löslich. Unter den Meßbedingungen des Massenspektrometers zersetzen sich alle drei Verbindungen, so daß kein Molekülpeak beobachtet werden konnte. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen scheiterten an der Schwerlöslichkeit der Verbindungen. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte durch Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie.

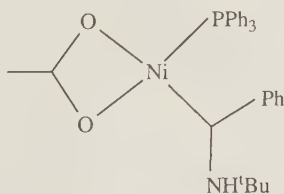
Die für die Komplexe zunächst angenommene Nickelalkylstruktur **A** bzw. die dimeren Formen **B** sind aus mehreren Gründen nicht plausibel.



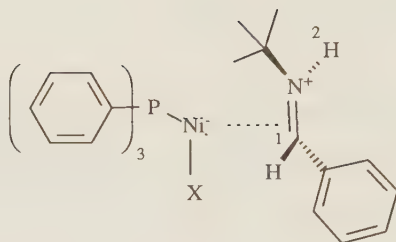
Bekannte Verbindungen der Struktur **B** mit $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ setzen sich leicht mit überschüssigem Triphenylphosphan zu den monomeren Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{X}$ um⁹⁹⁾, während **41** bis **43** nicht mit weiterem Triphenylphosphan reagieren. **41** und **43** sind ebenfalls aus dem Bisphosphancarbenkomplex **30** unter Abspaltung von einem Äquivalent Triphenylphosphan darstellbar.



Auch die NMR-Daten lassen sich eher mit einer Iminiumkationstruktur als mit einer Alkylstruktur vereinbaren. In der dimeren Struktur **B** sollten die Signale aller Kohlenstoffatome aufgrund der Kopplung zu zwei Phosphoratomen als A₂X bzw. AA'X-Multipletts erscheinen. Beobachtet werden jedoch nur Dubletts. Wären die Alkylkomplexe dagegen monomer, so lägen koordinativ ungesättigte Nickel(0)-komplexe vor, die nur in **41** mit X = CH₃CO₂ die für Nickel angestrebte KZ = 4 erreichen könnten.



Der Habitus der NMR-Spektren ist jedoch auffallend ähnlich, so daß auf eine gleichartige Struktur aller drei Komplexe geschlossen werden kann. Tab. 8 zeigt die wichtigsten NMR-Parameter für **41**, **42** und **43**.



Tab. 8 Ausgewählte NMR-Parameter für **41** - **43**

Ligand X	CH ₃ COO	C ₆ F ₅ O	Cl
H-1	2.82	3.12	3.09
H-2	4.92	4.07	4.39
J _{H1-H2}	8.8	8.7	8.9
J _{H1-P}	4.3	4.4	4.7
C-1	44.8	44.9	47.1
J _{C1-P}	5.0	5.3	5.1
J _{C1-H1}	163	162	162

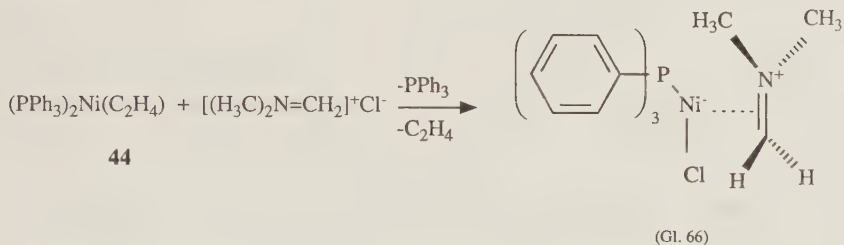
Chemische Verschiebungen in [ppm]

Kopplungskonstanten in [Hz]

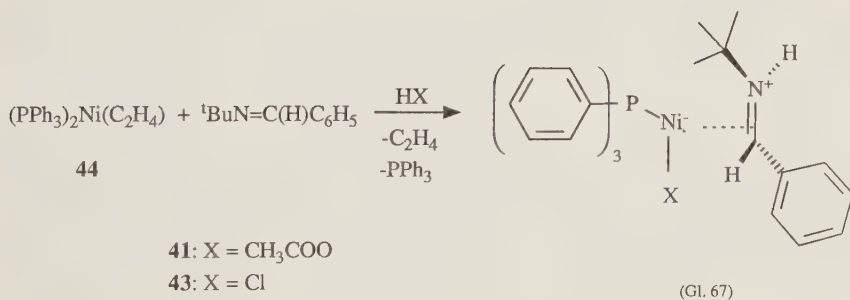
Auffällig ist besonders das gleiche Kopplungsmuster sowie nahezu identische Kopplungskonstanten $^3J_{H(1)-H(2)}$, $^3J_{P-H(1)}$ und $^1J_{C-H(1)}$ für den Iminiumliganden in allen drei Verbindungen. Auch die chemische Verschiebung für C-1 ist in allen Komplexen ähnlich. Die Kopplungskonstante $^1J_{C-H(1)} = 162$ Hz läßt sich mit dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff eines Iminiumkations, nicht aber mit einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom eines Alkylsubstituenten vereinbaren. Eine weitere Stütze für die

Iminiumstruktur stellt eine unabhängige Synthese von **41** bzw **43** dar:

1976 beschrieben *Barefield et al.*¹⁰⁰⁾ die Synthese eines Nickeliminiumkomplexes durch die Umsetzung von Bis(triphenylphosphan)(ethen)nickel(0) **44** mit Dimethyleniminiumchlorid (Gl. 65).



In analoger Weise reagiert **44** mit N-1.1-Dimethylethylbenzyliden in Gegenwart der entsprechenden Säuren in Ausbeuten zwischen 70 und 80 % zu **41** oder **43** (Gl. 67).

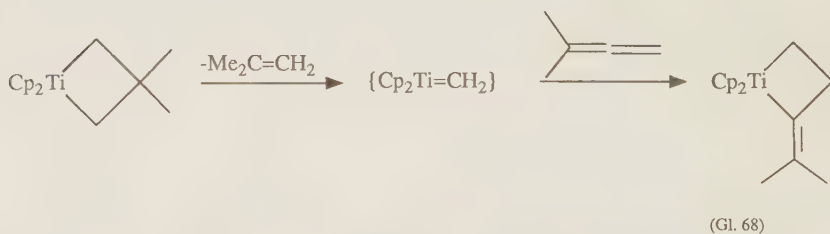


6.5. Umsetzung mit Olefinen

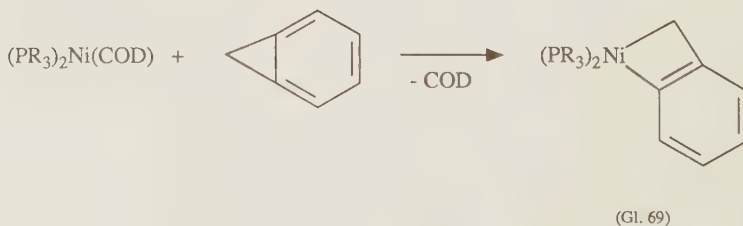
6.5.1. Einleitung

Metallacyclobutane haben in den letzten Jahren vielfältiges Interesse erzielt. Neben synthetischen Anwendungen werden sie als Intermediate bei der Olefinmetathese postuliert. Nach dem Modell von *I. L. Herisson* und *Y. Chauvin*¹⁰⁾ erfolgt die Bildung dieser Intermediate durch die Reaktion einer Metallocarbenspecies mit einem Olefin (Gl. 2).

Die Synthese eines stabilen Titanacyclobutans ausgehend von einem Titancarbenkomplex nach (Gl. 68) gelang *R. H. Grubbs*¹⁰¹⁾.



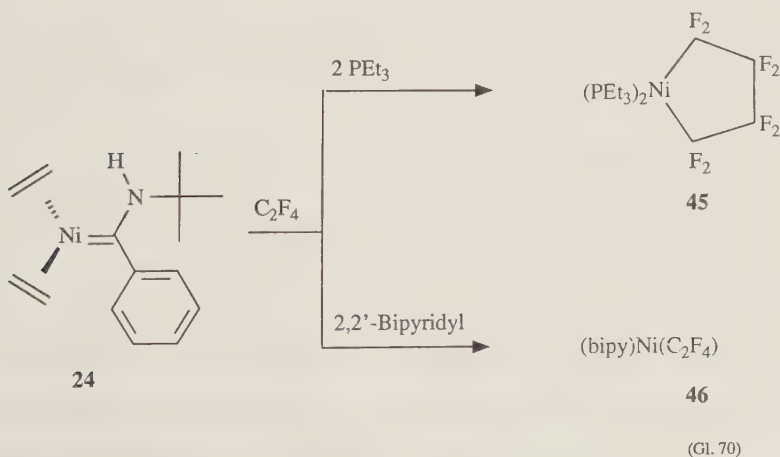
Im Jahre 1986 synthetisierten *G. Wilke* und *H. Schwager*¹⁰²⁾ stabile Nickela-cyclobutensysteme durch eine Einschleibungsreaktion von Nickel(0) in den Dreiring des Benzocyclopropens (Gl. 69).



Es galt nun zu prüfen, ob Nickelacyclobutane durch eine [2+2]-Cycloaddition von Olefinen mit Nickelcarbenkomplexen zugänglich sind. Nicht oder nur schwach aktivierte Olefine wie Ethen (siehe auch Kap. 5.2), Propen oder Butadien zeigen dabei mit **24** oder **28** allerdings keine Reaktion.

6.5.2. Umsetzung mit elektronenarmen Olefinen

Auch Tetrafluorethen reagiert im Temperaturbereich von -78°C bis Raumtemp. weder unter Verdrängung der Ethenliganden noch im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition an die Ni=C-Bindung von **24**. Aus der Reaktionslösung läßt sich **24** unverändert zurückgewinnen. Führt man die Reaktion in Gegenwart von Triethylphosphan oder 2,2'-Bipyridyl durch, so entstehen unter Verdrängung der Ethenliganden und der Carbeneinheit die bekannten Komplexe **45**¹⁰³⁾ und **46**¹⁰⁴⁾ (Gl. 70).



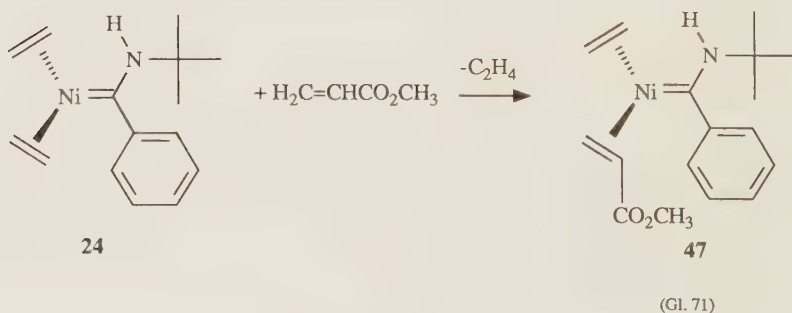
Der abgespaltene Carbenligand lagert sich dabei in die Schiff'sche Base um (siehe Kap. 5.2.3).

Bei der Umsetzung von **24** oder **28** mit Fumarsäuredimethylester oder Ethylvinylether wird keine Umsetzung beobachtet. Es wird weder das komplex gebundene Ethen substituiert noch reagieren die Olefine im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition an die Ni=C-Bindung zu Nickelacyclobutansystemen.

Einen anderen Reaktionsverlauf nimmt die Umsetzung von **24** mit Acrylsäuremethylester.

6.5.3. Darstellung von $(\eta^2\text{-Acrylsäuremethylester})(\text{ethen})[(\text{N-1.1-dimethylethyl-amino})(\text{phenyl})\text{carben}]\text{nickel(0)}$ (**47**)

Setzt man eine Lösung von **24** in Ether bei 0°C mit AME um, so bildet sich unter Substitution eines Ethenliganden der Carbenkomplex **47** (Gl. 71).



47 fällt in Form gelber, luftempfindlicher Kristalle in 78%iger Ausbeute an. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen von drei Diastereoisomeren im Verhältnis 51:34:14 an, die nicht aufgetrennt werden konnten. Bei diesen Diastereoisomeren handelt es sich wahrscheinlich um Atropisomere, die durch eine eingeschränkte Rotation des

AME-Liganden um die Koordinationsachse zum Nickel entstehen. Die NMR-Spektren sind deshalb sehr komplex und lassen eine genaue Zuordnung aller Signale nicht zu. Im ^1H -NMR-Spektrum können lediglich die $^1\text{Butyl}$ gruppen durch drei Singulets bei $\delta = 0.96$, 1.04 und 1.09 ppm zugeordnet werden, während die drei Singulets im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 271.0$, 270.1 sowie 263.8 ppm auf die Carbenkohlenstoffatome der verschiedenen Isomeren zurückzuführen sind.

Die weitere Charakterisierung von **47** erfolgte durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektroskopie. Im IR-Spektrum erscheint eine breite Bande bei 3220 cm^{-1} , die der NH-Schwingung zugeordnet werden kann. Die Methylestergruppierung lässt sich durch sehr starke Banden bei 1675 und 1700 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{O})$] sowie 1168 , 1192 und 1213 cm^{-1} [$\nu(\text{C}-\text{OMe})$] identifizieren. Im Massenspektrum tritt der Molekülpeak nur mit 1.4 % ($82^\circ\text{C}/70\text{eV}$) auf, die Peaks bei $m/e = 305$ (18 %) und 219 (25 %) lassen sich durch eine Ethenabspaltung gefolgt von der Abspaltung des AME-Liganden erklären. Der Peak bei $m/e = 163$ (30 %) lässt sich mit dem Verlust eines Isobutenmoleküls, der auch in den Massenspektren der Carbenkomplexe **16** und **24** beobachtet wird, erklären.

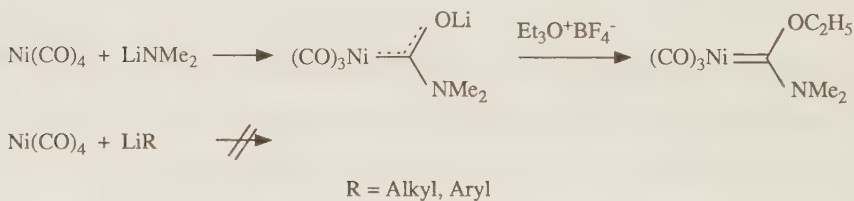
6.6. Zusammenfassung

Die Nickel(0)-aminocarbenkomplexe zeigen gegenüber Nucleophilen die gleiche verminderte Reaktivität, wie sie für Carbenkomplexe später Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen typisch ist. Die Reaktion mit Protonsäuren führt dagegen zu Produkten, wie sie auch für Aminocarbenkomplexe des Chroms (Gl. 62) beobachtet werden. Auch die geringe Reaktivität der Metall-Carbenbindung gegenüber Olefinen wird bei Aminocarbenkomplexen der sechsten Nebengruppe beobachtet. Offenbar eignen sich die Nickelaminocarbenkomplexe daher weder als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Nickelacyclobutanen noch als Metathesekatalysatoren.

7. Darstellung der 18e⁻-Carbenkomplexe

7.1. Einführung

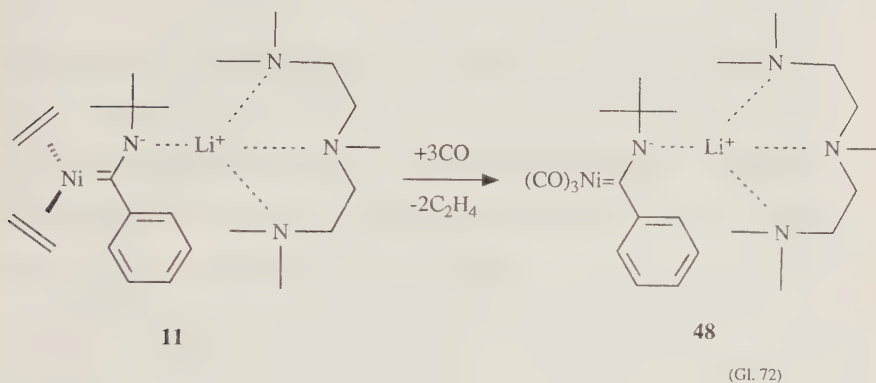
Wie schon einleitend erwähnt wurde (siehe Kap. 2), führt die Umsetzung von Ni(CO)_4 mit Lithiumdialkylamiden nach *E. O. Fischer* ²³⁾ zu Lithiumcarbamoylnickel(0)-komplexen, die mit Meerweinreagenzien zu den entsprechenden zweifach heterostabilisierten Carbenkomplexen alkyliert werden können.



Die Synthese einfach heterosubstituierter 18e⁻-Nickelcarbenkomplexe durch die Reaktion von Ni(CO)_4 mit Lithiumalkylen oder -arylen gelingt nach Angabe der Autoren nicht, da bereits die entsprechenden Carbenvorläuferkomplexe nicht darstellbar sind. Es galt folglich zu prüfen, ob durch die Umsetzung des Lithiumaldiminkomplexes **11** mit Kohlenoxid ein derartiger Vorläuferkomplex entsteht und gegebenenfalls in einen neutralen 18e⁻-Carbenkomplex überführt werden kann.

7.2. Darstellung von Lithium[N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylentriamin][(N-1,1-Dimethylethyl)(benzaldimin)](tricarboxylnickel(0) (48)

Die Umsetzung von **11** mit drei Äquivalenten CO in Ether bei -30°C führt in einer Ausbeute von 95% zu dem in farblosen Kuben kristallisierenden Komplex **48** (Gl. 72)



Das verdrängte Ethen läßt sich zu über 90% nachweisen. Der Komplex zersetzt sich oberhalb von -20°C unter Rotfärbung und ist in Kohlenwasserstoffen schlecht, in Ether oder THF gut löslich.

Die Charakterisierung von **48** erfolgte durch Elementaranalyse, IR- sowie NMR-Spektroskopie.

Im IR-Spektrum zeigen sich die für einen Tricarboxylnickel mit lokaler C_{3v} -Symmetrie charakteristischen Carbonylbanden. Eine detailliertere Diskussion findet sich in Kapitel

7.4 .

Diskussion der NMR-Spektren

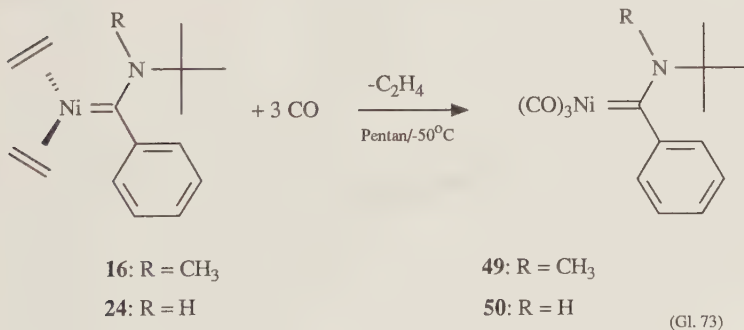
Die NMR-Spektren einer Lösung von **48** in $[D_8]$ -THF sind im Bereich von -100°C bis -30°C temperaturabhängig. Bei -100°C beobachtet man in Analogie zum Bisethenkomplex **11** für die Methylenkohlenstoffatome des Chelatliganden PMDTA vier, für die terminalen Methylgruppen zwei Resonanzsignale. Ab -80°C koaleszieren die Resonanzsignale der Methylkohlenstoffatome, während die vier Methylenkohlenstoffatome weiterhin unterscheidbar bleiben. Erst ab -30°C werden für die beiden Paare der äußeren und inneren Methylenkohlenstoffatome zwei Signale beobachtet. Dieses Verhalten läßt sich wiederum mit einer Zunahme konformativer Beweglichkeit des Chelatliganden mit steigender Temperatur erklären und zeigt, daß kein Austausch des N-Donorliganden gegen Lösungsmittelmoleküle erfolgt. Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms erscheint bei $\delta = 248.8$ ppm (-30°C) und ist damit im Vergleich zum Bisethenkomplex **11** um ca. 16 ppm zu höherem Feld verschoben. Diese auffällige Hochfeldverschiebung beobachtet man auch beim Übergang von den neutralen $16e^-$ -Carbenkomplexen **16** und **24** zu den Tricarbonylkomplexen **49** und **50**. (Siehe Kapitel 7.3) Das ^{13}C -NMR-Signal der CO-Liganden ist im Vergleich zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ($\delta_{\text{C}} = 191.6$ ppm) zu tieferem Feld verschoben ($\delta_{\text{C}} = 201.4$ ppm). Diese Entschirmung der Carbonylgruppen durch elektronenliefernde Liganden L in $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Systemen ist sowohl für neutrale als auch geladene Komplexe nachgewiesen worden ¹⁰⁵.

Das ^1H -NMR-Spektrum unterstützt die angenommene Struktur. Neben den charakteristischen Signalen für den Chelatliganden beobachtet man für die tert.-Butylgruppe ein scharfes Singulett bei $\delta = 1.38$ ppm sowie ein Multipllett für die aromatischen Protonen bei 7.1 ppm.

Versuche, **48** durch Umsetzung mit Acetylaceton oder Alkylierungsreagenzien wie CH_3I , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ oder Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in die Neutralkomplexe zu überführen, lieferten auch in Gegenwart von Kryptofix 211 stets komplexe Produktgemische, die nicht getrennt werden konnten. Die Synthese dieser Verbindungen gelingt jedoch durch Umsetzung der Bisethencarbennickelkomplexe **16** und **24** mit Kohlenmonoxid.

7.3. Darstellung der Tricarbonylnickelcarbenkomplexe

Die Umsetzung von **16** oder **24** mit CO in Pentan bei -60°C liefert unter Verdrängung beider Ethenliganden in 60 %iger Ausbeute die Tricarbonylkomplexe **49** und **50** (Gl. 73).

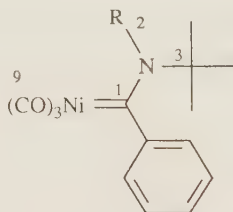


In beiden Reaktionen lässt sich das freigesetzte Ethen zu über 80% nachweisen. **49** und **50** bilden farblose, äußerst luft- und temperaturempfindliche Kristalle, die in Ether, Toluol und THF leicht, in Pentan etwas weniger gut löslich sind. Die Feststoffe sind bis ca. -40°C stabil, während sich die Lösungen der Komplexe bereits ab -60°C unter Rotfärbung umwandeln. Die roten Folgeprodukte konnten allerdings weder isoliert noch NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Die Charakterisierung von **49** und **50** erfolgte durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie.

Diskussion der NMR-Spektren

Die NMR-Spektren von **49** und **50** wurden in $[D_8]$ -THF aufgenommen. Erwartungsgemäß ist der Habitus der Spektren beider Verbindungen sehr ähnlich, so daß sie im folgenden zusammen besprochen werden. Tab. 9 gibt die wichtigsten NMR-Parameter wieder.



Tab. 9 Ausgewählte NMR-Parameter von **49** und **50**

	49 : R = CH ₃	50 : R = H
C-1	261.7	259.3
C-9	197.1	198.4
C-3	66.4	58.7
H-2	--	10.1

Chemische Verschiebungen in [ppm]

Die ^{13}C -NMR-Signale der CO-Liganden liegen in dem für Tricarbonyl-

(phosphan)nickel(0)-komplexe charakteristischen Bereich⁷⁸⁾. Die Signale der Carbenkohlenstoffatome sind gegenüber den Ausgangskomplexen um ca. 17 ppm nach höherem Feld verschoben. Dieser Hochfeldshift wurde auch beim Übergang des 16e⁻-Lithium-Aldiminkomplexes **11** in den entsprechenden Tricarbonylkomplex **48** beobachtet. Uneinheitlich ist der Einfluß der Carbonylsubstitution auf die Substituenten am Stickstoff. Während das Resonanzsignal des NH-Protons um ca. 0.8 ppm nach tieferem Feld verschoben wird und ein Tieffeldshift von 3 ppm auch für das ¹³C-Signal der N-Methylgruppe beobachtet wird, werden die quarternären Kohlenstoffatome der tert.-Butylgruppe unterschiedlich beeinflusst. Der Übergang zum 18e⁻-Komplex bewirkt für **50** einen Tieffeldshift von 3 ppm, für **49** dagegen einen Hochfeldshift von 5 ppm.

IR-Spektren

Zur Analyse der Bindungsverhältnisse der Carbenkomplexe **48**, **49** und **50** sind die intensiven Streckschwingungen der CO-Liganden von besonderem Interesse, da sie ein Maß für die Elektronendichte am Nickelzentrum darstellen¹⁰⁶⁾. Für alle drei Komplexe werden jeweils eine intensive A₁- und eine sehr starke E-Bande im ν(CO)-Bereich beobachtet. In Tabelle **10** sind die Daten einiger ausgewählter Tricarbonylverbindungen sowie des Ni(CO)₄ zusammengestellt.

Je größer das σ-Donor/π-Akzeptor-Verhältnis eines Liganden ist, um so mehr Ladungsdichte gelangt über das Zentralatom in antibindende π*-Orbitale der CO-Liganden. Dies führt über eine Schwächung der C-O-Bindung zu einer Verschiebung der Lage der A₁-Bande zu kleineren Wellenzahlen. Offensichtlich stellen die Carbenliganden im Einklang mit theoretischen und experimentellen Befunden¹⁰⁷⁾ nur schwache π-Akzeptoren dar und sind mit Phosphanen wie Tri-tert.-butylphosphan vergleichbar.

Tab. 10 Lage der A₁-Bande ausgewählter Tricarbonylnickel(0)-komplexe

	$\nu(\text{CO})[\text{cm}^{-1}]$
$\text{Ni}(\text{CO})_4$ ¹¹⁷⁾	2042 ^{c)}
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PF}_3$ ¹¹⁷⁾	2109 ^{c)}
$\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}^t\text{Bu}_3$ ¹¹⁷⁾	2056 ^{c)}
$\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{C}(\text{OEt})\text{NMe}_2]$ ²³⁾	2056 ^{b)}
$\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{C}(\text{Ph})\text{N}^t\text{Bu}]\text{Li}(\text{PMDTA})$ (48)	2052 ^{a)}
$\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{Me})^t\text{Bu}]$ (49)	2051 ^{a)}
$\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{C}(\text{Ph})\text{NH}^t\text{Bu}]$ (50)	2049 ^{a)}
$\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{C}(\text{NMe}_2)\text{O}]\text{Li}(\text{PMDTA})$ ²⁴⁾	2042 ^{c)}

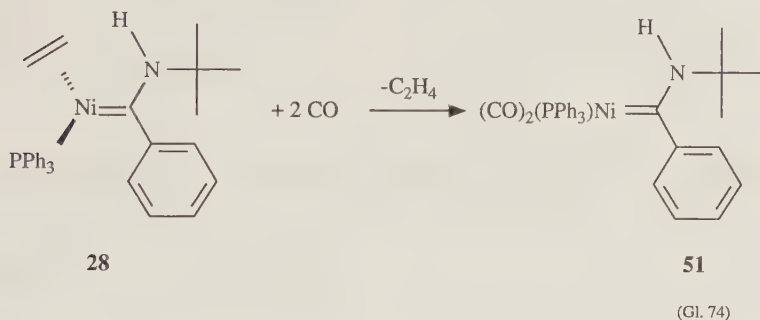
Gemessen in:

- a) KBr
- b) Toluol
- c) CH_2Cl_2

Auffallend ist die Ähnlichkeit der Lage der A₁-Bande sowohl des Lithium-Aldimin-komplexes **48** als auch der neutralen Carbene **49** und **50**. Dieses deutet für **48** auf eine starke Lokalisierung der negativen Ladung am Stickstoffatom hin. Offenbar besitzt **48** wie der analoge 16e⁻-Komplex **11** (Kap. 4.4.1) mehr carbenoiden als carbanionischen Charakter.

7.5. Darstellung von Dicarbonyl(triphenylphosphan)[(N-1,1-dimethylethylamino)-(phenyl)carben]nickel(0) (**51**)

Die Umsetzung von **28** mit Kohlenmonoxid in Ether entsteht bereits bei -70°C unter Verdrängung des Ethenliganden der 18e^{-} -Komplex **51** (Gl. 74).



51 fällt in Form gelber, luftempfindlicher Kristalle in 73%iger Ausbeute an. Die Substanz zersetzt sich erst bei Raumtemperatur langsam und ist damit wesentlich stabiler als die Tricarbonylkomplexe **49** und **50**. Eine ähnliche Stabilisierung von Carbenkomplexen des Nickels durch einen Triphenylphosphanliganden wird von *E. O. Fischer*¹⁰⁸⁾ beschrieben.

Die Charakterisierung von **51** erfolgte durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie. Im IR-Spektrum erscheinen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwei sehr starke Banden mit nahezu gleicher Intensität bei 1912 und 1975 cm^{-1} , die sich der A_1 - und der B_1 -Schwingung eines tetraedisch koordinierten Dicarbonylkomplexes mit lokaler C_{2v} -Symmetrie zuordnen lassen¹⁰⁹⁾. Für die NH-Gruppe beobachtet man eine schwache Bande bei 3270 cm^{-1} , die im Absorptionsbereich sekundärer Amine liegt¹¹⁰⁾.

Diskussion der NMR-Spektren

Die NMR-Spektren von **51** wurden bei -60°C und -30°C in $[\text{D}_8]\text{-THF}$ aufgenommen und sind nicht temperaturabhängig. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint bei $\delta = 9.62$ ppm ein breites Signal für die NH-Gruppe. Die ^1H -NMR-chemische Verschiebung des NH-Protons ist damit vergleichbar mit denjenigen des Bis(ethen)carbenkomplexes **24** und des (Triphenylphosphan)(ethen)carbenkomplexes **28**. Die aromatischen Protonen liefern ein Multiplett bei $\delta = 6.41\text{-}7.48$ ppm. Das Resonanzsignal des Carbenkohlenstoffatoms erscheint bei $\delta = 265.7$ ppm und ist gegenüber dem Tricarbonylkomplex **50** nur um 6 ppm nach höherem Feld verschoben. Das Signal der CO-Liganden erscheint wie erwartet bei niedriger Feldstärke ($\delta = 200.9$ ppm).

8. Zusammenfassung

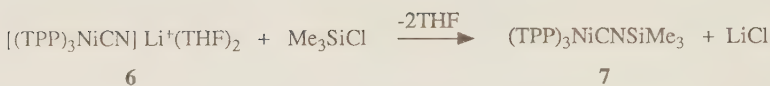
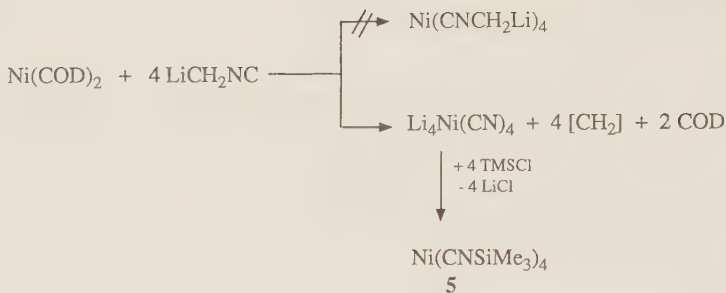
Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war die Beobachtung, daß komplex gebundenes Methylisocyanid in Form des $\text{Ni}(\text{CNMe})_4$, im Gegensatz zum freien Methylisocyanid mit Butyllithium nicht metalliert werden kann, sondern daß Addition eintritt. Dies führte zu der Annahme, daß möglicherweise Carbenkomplexe entstehen.

Ziel dieser Arbeit war daher, dieser Beobachtung nachzugehen und nach Nickel(0)-carbenkomplexen zu suchen.

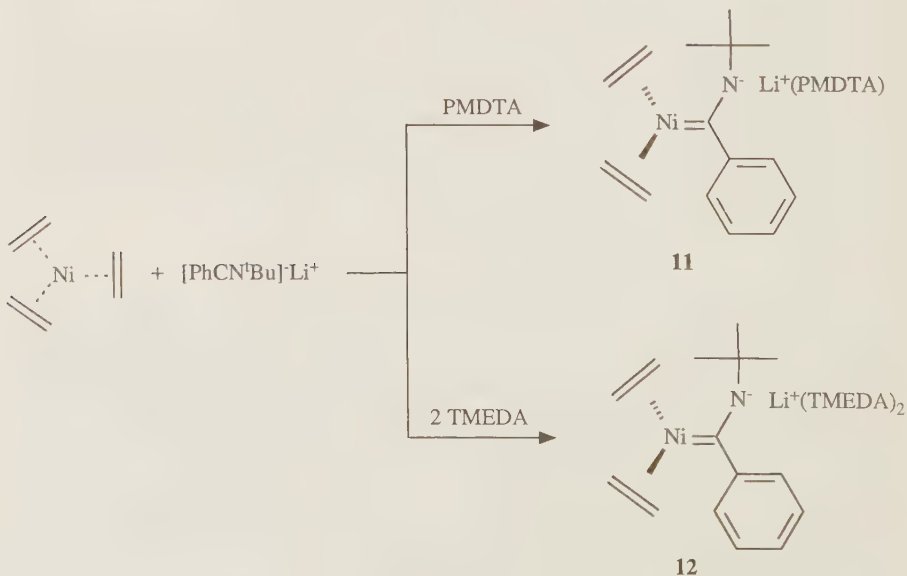
1. Bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ **1** mit vier Äquivalenten n-Butyllithium findet eine vollständige Addition des Lithiumalkyls an den Nickel(0)-Komplex statt. Chemische Untersuchungen der Reaktionslösung machen dabei die Bildung carbenoider Liganden wahrscheinlich, doch führt die Umsetzung aufgrund von Folgereaktionen nicht zu einheitlichen Produkten.

Während Pd(II)- oder Pt(II)-isocyanidkomplexe mit Nucleophilen wie Aminen oder Alkoholen zu zweifach heterosubstituierten Carbenkomplexen reagieren, verhalten sich Ni(0)-isocyanidkomplexe gegenüber diesen Reagenzien inert. Offenbar stellen Ni(0)-isocyanidkomplexe keine geeigneten Ausgangsverbindungen für die Synthese von Carbenkomplexen nach der *Fischer*-Route dar.

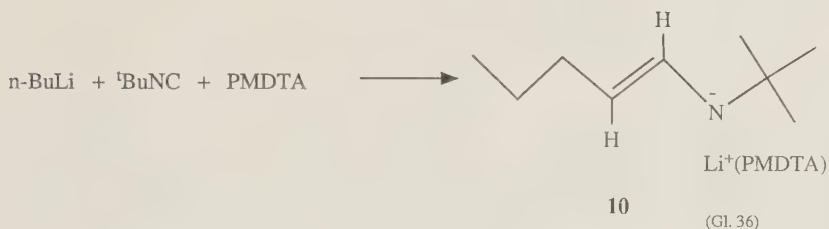
2. Die Umsetzung von LiCH_2NC mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ führt nicht wie erwartet zu einem $\text{Ni}(\text{CNCH}_2\text{Li})_4$, sondern unter Abspaltung von Methylen entsteht $\text{Li}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Durch Reaktion dieses Ni(0)-komplexes mit Trimethylchlorsilan konnte erstmals ein homoleptischer Komplex des Trimethylsilylisocyanids **5** hergestellt werden. Die Synthese eines weiteren Nickelkomplexes **7** mit einem Trimethylsilylisocyanidliganden gelingt in analoger Weise ausgehend von dem Cyanidkomplex **6**.



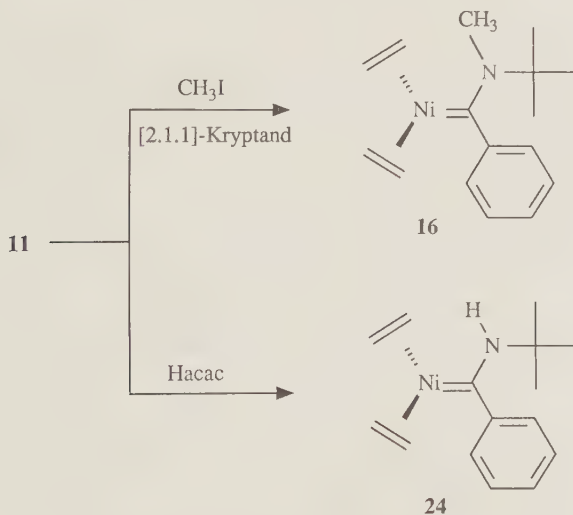
3. Eine neuentwickelte Synthese zur Darstellung von Ni(0)-carbenkomplexen beruht auf der Umsetzung von tert.-Butylisocyanid mit Phenyllithium in Gegenwart von n-Donor-liganden wie PMDTA oder TMEDA zu lithiierten Aldiminen, die ihrerseits mit Tris(ethen)nickel(0) zu den Carbenvorläuferkomplexen **11** und **12** reagieren.



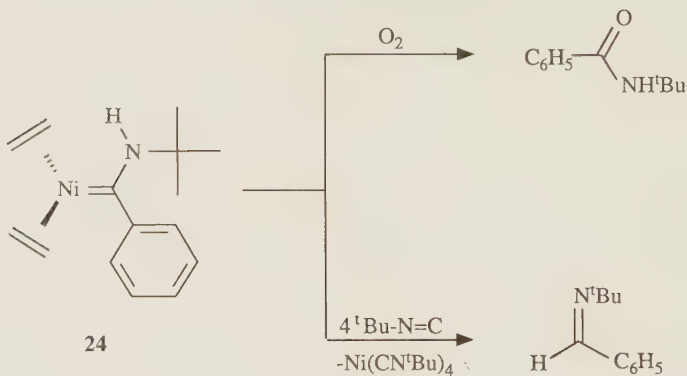
4. Da die 1.1-Addition von n-Butyllithium an tert.-Butylisocyanid in Gegenwart von PMDTA über eine 1.2-Wasserstoffverschiebung zu dem lithiierten Enamin **10** führt, gelingt die Synthese von Nickelcarbenkomplexen somit nur mit lithiierten Aldiminen, die nicht isomerisieren können.



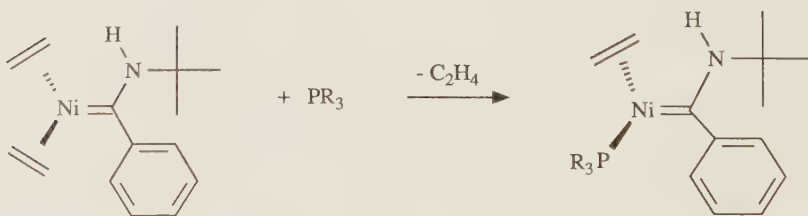
5. Alkylierung oder Protonierung von **11** führt zu den 16e⁻-Carbenkomplexen **16** und **24**. Diese sind die ersten Übergangsmetallcarbenkomplexe, die ausschließlich Olefine als weitere Liganden enthalten.



6. Zur chemischen Charakterisierung von **16** bzw. **24** diente u. a. die Oxidation mit Sauerstoff und die Umsetzung mit überschüssigem Isocyanid.



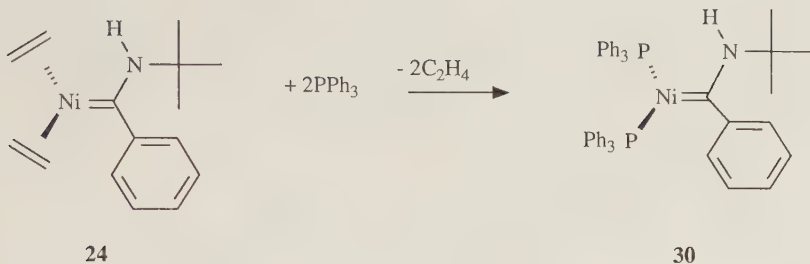
7. Ausgehend von **24** konnte eine Reihe von Monophosphanethen- und Bisphosphan-komplexen synthetisiert werden.



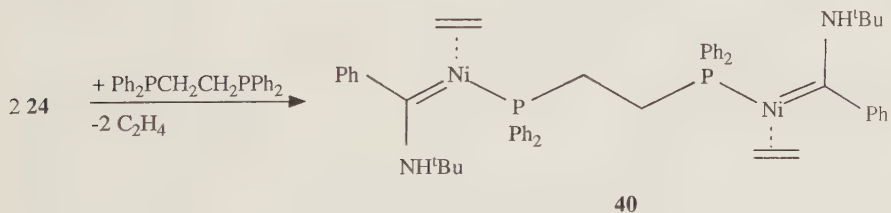
27: R = Et

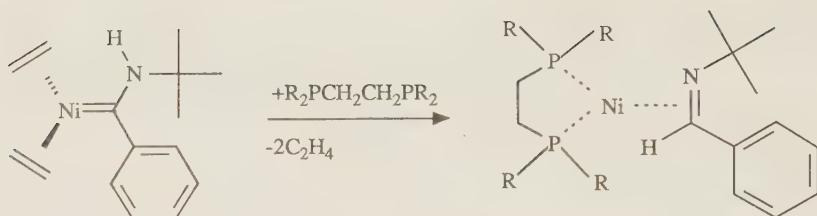
28: R = Ph

29: R = Cy



8. Die Umsetzung des Bisethencarbenkomplexes **24** mit Chelatphosphanen führt in Abhängigkeit der Substituenten am Phosphor zu unterschiedlichen Produkten. Mit dppe wird der zweikernige Carbenkomplex **40** gebildet. Alkylsubstituierte Chelatphosphane wie dⁱppe oder dcpe führen dagegen unter Umlagerung des Aminocarbenliganden zu Nickel(0)-iminkomplexen.



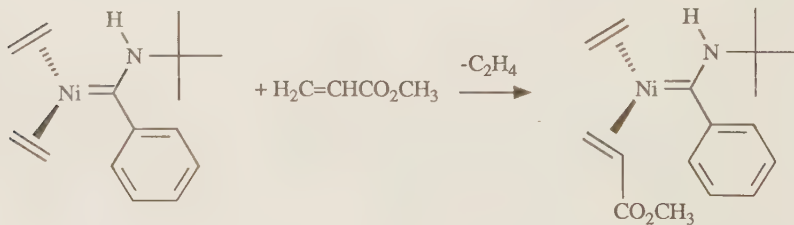


24

33: R = $i\text{-C}_3\text{H}_7$

34: R = $n\text{-C}_6\text{H}_{11}$

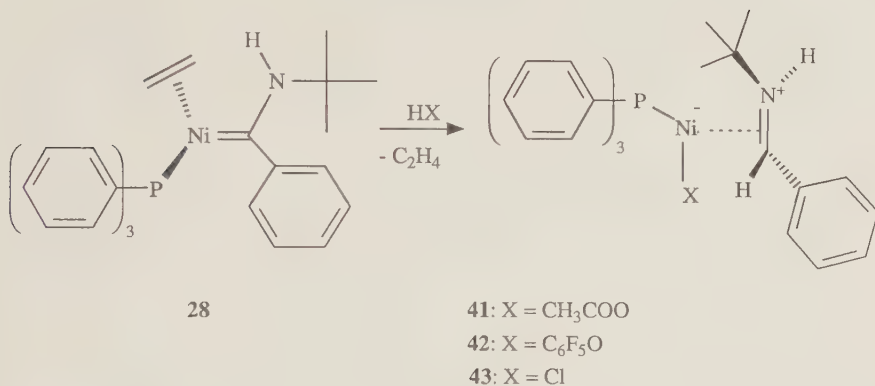
9. Die Carbenkomplexe stellen keine geeigneten Katalysatoren für die Olefinmetathese dar. Mit Ethen, Propen, Tetrafluorethen, Ethylvinylether oder Fumarsäuredimethylester wird keine Reaktion beobachtet. Die Umsetzung des Bisethencarbenkomplexes **24** mit Acrylsäuremethylester führt dagegen unter Substitution eines Ethenliganden zu dem Carbenkomplex **47**.



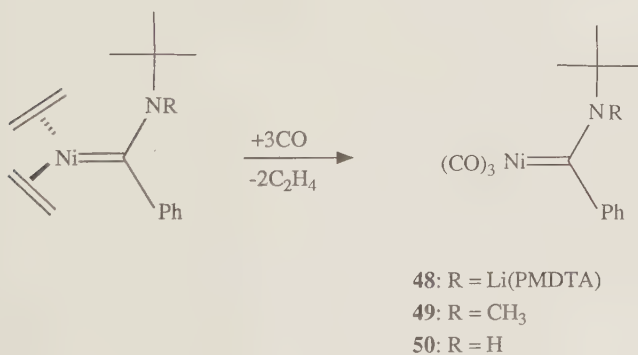
24

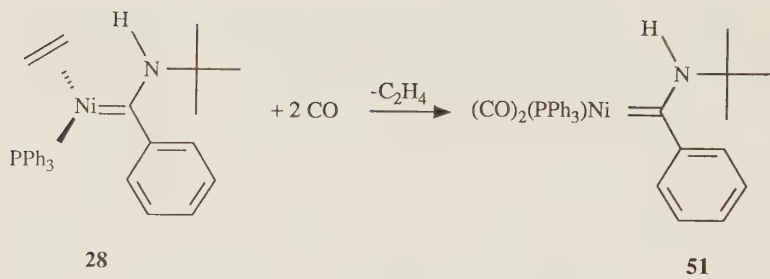
47

10. Die Reaktion des (Monophosphan)(ethen)carbenkomplexes **28** mit Protonsäuren eröffnet einen neuen Zugang zu Nickel-iminiumkomplexen.



11. Die 16e⁻-Carbenkomplexe **11**, **16**, **24** und **28** reagieren mit CO unter Bildung der 18e⁻-Carbenkomplexe **48**, **49**, **50** und **51**, die über die klassische Syntheseroute nach *Fischer* aus Ni(CO)₄ nicht zugänglich sind.





Experimenteller Teil

9.1.1 Lösungsmittel und Reagentien

Alle in dieser Arbeit hergestellten metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Operationen wurden daher unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Pentan, Tetrahydrofuran, Ether und Toluol wurden über CaH_2 vorgetrocknet und anschließend über $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden 12h über Na/K-Legierung getrocknet und abkondensiert. Ethen wurde einer Gasflasche entnommen, die eine kleine Menge $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ enthielt. Kohlenmonoxid wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die metallorganischen Ausgangsverbindungen $\text{NiCDT}^{60)}$, $\text{Ni}(\text{COD})_2^{60)}$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3^{112)}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}^{113)}$ und $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu}_4)^{114)}$ wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. $^t\text{BuNC}$ und Isocyanessigsäureethylester wurden von der Firma Aldrich bezogen und vor Gebrauch destilliert. MeNC wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert¹¹⁵⁾. Kryptofix 211 wurde von der Firma Merck bezogen und über Molsieb ($4\text{\AA}$) getrocknet. Pentafluorphenol wurde von der Firma Ventron bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Bis(dicyclohexylphosphino)ethan wurde von der Firma Alpha bezogen und 2h im HV getrocknet. Bis(diisopropylphosphino)ethan wurde nach Literaturvorschrift dargestellt¹¹⁶⁾.

Zur Darstellung einer etherischen HCl-Lösung wurde NaCl p.a. mit konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt und das über CaCl_2 getrocknete Gas in Diethylether eingeleitet.

9.1.2 Analytische Methoden

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr, durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in unter Argon abgeschmolzenen Glaskapillaren an einer Schmelzpunktapparatur Büchi SMP-20 gemessen und sind nicht korrigiert.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen an den FT-Geräten Bruker WH 400 bei 400.1 MHz, Bruker AM 200 bei 200.1 MHz oder Bruker WP 80 bei 80 MHz gemessen. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden in 10 mm Röhrchen an dem FT-Gerät Bruker WM 300 bei 75.4 MHz gemessen. Als Standard diente TMS. Die angegebenen Multiplizitäten beziehen sich auf die $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungen. Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden an einem Bruker WP 80 bei 32.4 MHz aufgenommen, die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85 %ige wässrige H_3PO_4 als externen Standard.

Die IR-Spektren wurden von bei Meßtemperatur unter Argon präparierten KBr-Preßlingen mittels eines 7199 FT-IR-Spektrometers der Fa. Nicolet angefertigt. Massenspektroskopische Untersuchungen erfolgten an den Varian MAT Geräten 311A und CH7A.

Gaschromatogramme wurden unter Verwendung von Glaskapillarsäulen mit einer apolaren Phase (OV-1) auf dem Gerät Varian 3700 erstellt. Die Ausbeutebestimmung erfolgte anhand der Flächenprozentage unter Berücksichtigung der Responsefaktoren der eingesetzten Lösungsmittel.

Die Zusammensetzung der Gasgemische wurde aus den mit einem CEC-103 Spektrometer aufgenommenen Massenspektren durch Regressionsanalyse bestimmt. Das Volumen der Gasgemische wurde zuvor an einer Quecksilbergasbürette bestimmt.

9.2.1 Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ (**1**) mit n-Butyllithium

Zu einer Suspension von 1.59 g (4.06 mmol) **1** in 30 ml Pentan gibt man bei -20°C eine Lösung von 1.04 g (16.2 mmol) n-BuLi in Hexan. Man erwärmt innerhalb von 1h unter Rühren auf RT, filtriert von wenig Ungelöstem ab und engt stark ein. Der tiefrote, glasartig-amorphe Rückstand wird 1h im HV getrocknet.

Ausbeute: 2.2 g

$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{NiLi}_4$		C	H	N	Ni	Li
(647.4)	Ber.	66.78	11.21	8.65	9.06	4.29
	Gef.	63.10	11.28	10.02	10.46	5.08

Bruttoformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{N}_4\text{NiLi}_4$

IR(KBr): 2110, 2180 cm^{-1} (s) ($\nu(\text{CN})$)

9.2.2 Oxidation

Zu einer Suspension von 631.0 mg (1.61 mmol) **1** in 30 ml Pentan gibt man bei -20°C eine Lösung von 416.0 mg (6.5 mmol) n-BuLi in 10 ml Hexan. Man erwärmt innerhalb von 1h auf RT, kühlt auf -78°C und setzt mit Sauerstoff um.

Aufnahme: 96 ml (4.28 mmol) O_2

Die Suspension wird auf RT gebracht, mit verd. HCl neutral gestellt und viermal mit Ether extrahiert. Die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute ergab 251 mg (1.60 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C(O)NH}^i\text{Bu}$, d. h. Ni : Amid = 1 : 1.

9.2.3 Hydrolyse

Zu einer Suspension von 1.01 g (2.57 mmol) **1** in 30 ml Heptan gibt man bei -20°C eine Lösung von 660 mg (10.29 mmol) $n\text{-BuLi}$ in 10 ml Heptan. Man erwärmt innerhalb von 1h auf RT und erhält eine rotbraune Lösung. Die Gase werden abgepumpt und GC-analysiert.

Gasanalyse: 3.5 ml Gas mit
 2.8 ml (0.12 mmol) $n\text{-Butan}$
 0.4 ml (0.02 mmol) $i\text{-Buten}$
 0.3 ml (0.012 mmol) $i\text{-Butan}$

Die Lösung wird erneut auf -20°C abgekühlt und mit 5.0 ml 2-Ethylhexanol protolysiert.

Gasanalyse: 14.3 ml Gas mit
 3.1 ml (0.13 mmol) $n\text{-Butan}$
 6.9 ml (0.29 mmol) $i\text{-Buten}$
 4.3 ml (0.17 mmol) $i\text{-Butan}$

9.2.4 Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ mit Phenyllithium

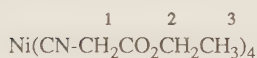
Zu einer Lösung von 1.01 g (2.57 mmol) **1** in 20 ml Ether gibt man bei -20°C 935.7 mg (11.13 mmol) Phenyllithium in 10 ml Ether. Man erwärmt innerhalb von 1h auf RT und versetzt die tiefrote Lösung mit 1.2 ml (11.6 mmol) Hacac. Im HV werden alle bis 120°C flüchtigen Substanzen abkondensiert. Im Kondensat können gaschromatographisch 352.3 mg (2.18 mmol) $\text{PhC(H)=N}^t\text{Bu}$ und 650.1 mg (8.33 mmol) Benzol nachgewiesen werden.

9.3 Darstellung von Tetrakis(isocyanessigsäureethylester)nickel(0)

Zu einer Suspension von 6.18 g (22.4 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in 50 ml Ether gibt man bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 9.31 g (90.4 mmol) $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in 40 ml Ether. Der ausgefallene Niederschlag wird auf einer D3-Fritte gesammelt, zweimal mit je 20 ml Ether gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 10.6 g (93 % d. Th.) weißgelbes Kristallpulver

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{NiO}_8$		C	H	N	Ni
(511.2)	Ber.	46.99	5.52	10.96	11.49
	Gef.	47.10	5.54	11.22	11.64



^1H -NMR (80MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 38°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	4.20	s	2
2	4.12	q	2
3	1.19	t	3

9.4.1 Darstellung von Tetrakis(trimethylsilylisocyanid)nickel(0) (5)

a) Aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und LiCH_2NC

Zu einer Lösung von 3.4 ml (59.4 mmol) Methylisocyanid in 80 ml THF gibt man bei -78°C unter Rühren tropfenweise 36.0 ml (1.64 mol, 59.0 mmol) n-Butyllithium in Hexan. Die Lösung färbt sich dabei tiefgelb und nach wenigen Minuten fällt ein feiner weißer Niederschlag aus. Man fügt 4.11 g (14.8 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ zu der Suspension, erwärmt langsam auf -10°C und tropft zu der nunmehr tiefbraunen Lösung 7.5 ml (59.8 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml THF. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur, und entfernt das Lösungsmittel im ÖV. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, vom ausgeschiedenen Lithiumchlorid durch Filtration über eine D4-Fritte befreit und erneut stark eingengt. Man versetzt mit 30 ml Pentan und kühlt zu Vervollständigung der Kristallisation auf -78°C . Die ausgefallenen Kristalle werden auf einer D3-Fritte gesammelt, zweimal mit Pentan gewaschen und im ÖV bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute 3.4 g (51.2 % d. Th.) farblose Kristalle

b) Aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und LiCN

Zu einer Suspension von 662.4 mg (20.13 mmol) LiCN in 30 ml THF gibt man bei RT 1.25 g (4.55 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und rührt für 1 h. Man versetzt mit einer Lösung von 2.5 ml (19.7 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml Ether und engt die nunmehr klare, gelbe Lösung im ÖV stark ein. Der Rückstand wird in 25 ml Ether aufgenommen, zur Entfernung vom ausgeschiedenen Lithiumchlorid über eine D4-Fritte filtriert und auf -78°C gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden wie unter a) beschrieben isoliert.

Ausbeute: 1.12 g (52 % d. Th.)

$C_{16}H_{36}N_4NiSi_4$		C	H	N	Ni	Si
(455.5)	Ber.	42.19	7.97	12.30	12.89	24.66
	Gef.	42.16	8.18	12.28	12.80	24.61

IR(THF): 1963 cm^{-1} (s) (N=C)



1H -NMR (200MHz, $[D_8]$ -Toluol, $20^\circ C$)

Kern	δ_H	Multipl.
2	-0.03	s

^{13}C -NMR (75.5MHz, $[D_8]$ -Toluol, $37^\circ C$)

Kern	δ_C	Multipl.	$^1J_{CH}$ [Hz]
1	194.7	s	-
2	0.04	q	120, $J_{CSi}=59.3$

9.4.2 Darstellung von Tris(triphenylphosphan)(trimethylsilylisocyanid)nickel(0) (7)

Zu einer tiefroten Lösung von 2.19 g (2.13 mmol) **6** in 30 ml THF gibt man bei -30°C unter Rühren 0.27 ml (2.13 mmol) Trimethylchlorsilan. Innerhalb weniger Minuten bildet sich eine grüngelbe Lösung. Man entfernt das Lösungsmittel bei 0°C im HV, nimmt den Rückstand in 25 ml Ether auf und filtriert vom ausgeschiedenen LiCl über eine D4-Kühlmantelfritte bei 0°C ab. Zur Kristallisation kühlt man über Nacht auf -78°C. Der ausgefallene Niederschlag wird auf einer D3-Fritte gesammelt, zweimal mit Pentan gewaschen und im ÖV bei Raumtemp. getrocknet.

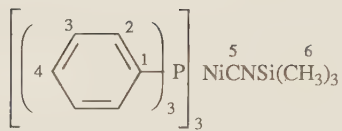
Ausbeute: 1.22 g (61 % d. Th.) gelbes Kristallpulver

$C_{58}H_{54}NNiP_3Si$		C	H	N	Ni	P	Si
(944.8)	Ber.	73.73	5.76	1.48	6.28	9.84	2.97
	Gef.	73.68	5.87	1.61	6.38	9.69	2.88

IR(THF): 1959 cm^{-1} (s) (N=C)

1H -NMR (80 MHz, $[D_8]$ -THF, 22°C)

Kern	δ_H	Multipl.	Int.
2-4	6.7-7.4	m	45
6	0.15	s	9



^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$, -30°C)

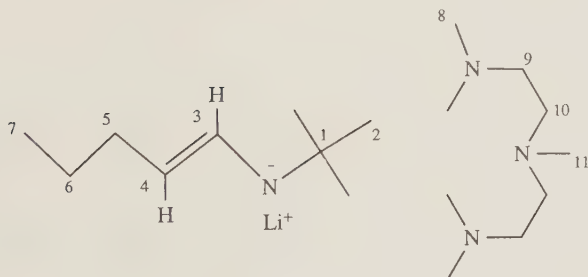
Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1\text{J}_{\text{CH}}$ [Hz]
1	140.7	s	-
2	134.3	d	161
3	127.9	d	160
4	128.2	d	160
5	194.4	s(q)	$\text{J}_{\text{CP}}=4.0$
6	0.2	q	$120, \text{J}_{\text{CSi}}=60$

9.5.1 Darstellung von $[(n-C_3H_7)CH=CH-N(t-C_4H_9)]Li^+(PMDTA)$ (10)

Zu einer Lösung von 4.5ml (39.8 mmol) $tBuNC$ und 10.0 ml (40.0 mmol) PMDTA in 50 ml Ether gibt man bei $-20^{\circ}C$ tropfenweise eine Lösung von 2.6g (40.5 mmol) n -Butyllithium in 25ml n -Hexan. Man rührt die intensiv orangerote Lösung 1h bei $-15^{\circ}C$ und erwärmt auf Raumtemperatur. Zur Kristallisation wird 3d auf $-78^{\circ}C$ gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und aus Pentan/Ether 1:1 umkristallisiert.

Ausbeute: 7.6g (61 % d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. $87-88^{\circ}C$

$C_{18}H_{41}LiN_4$		C	H	Li	N
(320.5)	Ber.	67.46	12.89	2.17	17.48
	Gef.	67.47	12.74	2.28	17.48



^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -80°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.	J [Hz]
2	1.09	s	9	
3	6.65	d	1	H3-H4 = 12.2
4	3.04	m	1	H4-H5 = 6.7
5	1.92	m	2	
6	1.07	m	2	
7	0.82	m	3	
8	2.14	s	12	
9,10	2.31, 2.43	m	8	
11	2.20	s	3	

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 40°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]
1	52.4	s	-
2	32.7	q	124
3	149.4	d	140
4	83.8	d	138
5	35.0	t	122
6	27.6	t	124
7	14.0	q	124
8	46.2	q	132
9	58.8	t	132
10	57.2	t	132
11	43.5	q	132

9.5.2 Umsetzung von Phenyllithium mit ^tBuNC und PMDTA

Zu einer Lösung von 867.2 mg (10.3 mmol) Phenyllithium in 40 ml Ether gibt man bei -25°C 1.15 ml (10.2 mmol) ^tBuNC. Man rührt 20 min bei dieser Temperatur, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Die Reaktionslösung wird mit 1.2 ml (11.6 mmol) Acetylaceton versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden alle bis 150°C flüchtigen Komponenten im Hochvakuum abkondensiert. Im Kondensat können gaschromatographisch 668.8 mg (4.2 mmol = 40.7 %) PhCH=N^tBu sowie 154.0 mg (1.97 mmol = 19.2 %) Benzol nachgewiesen werden.

9.6.1 Darstellung von Lithium[N,N,N',N'',N'''-pentamethylen-diethylentriamin]-[N-1.1-Dimethylethyl(benzaldimin)]bis(ethen)-nickel(0) (11)

Zu einer Lösung von 2.57g (30.6 mmol) Phenyllithium in 100 ml Ether werden bei -25°C 3.3 ml (29.2 mmol) ^tBuNC und 9.0 ml PMDTA gegeben. Die nunmehr tiefrote Lösung wird für 20 min bei dieser Temperatur gerührt, wobei ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Nun wird eine aus 6.43g (29.1 mmol) Ni(CDT) hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) in 50 ml Ether zugegeben, wobei der Niederschlag unter gleichzeitiger Ethenentwicklung in Lösung geht. Man rührt noch 30 min bei -25°C, dabei fällt ein Teil des Produktes in Form eines feinen, gelben Niederschlages aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird über Nacht auf -78°C gekühlt, der Niederschlag kalt über eine Fritte gesaugt und nach zweimaligem Waschen mit kaltem Ether bei -30°C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.2g (61.7 % d. Th.) hellgelbes Kristallpulver

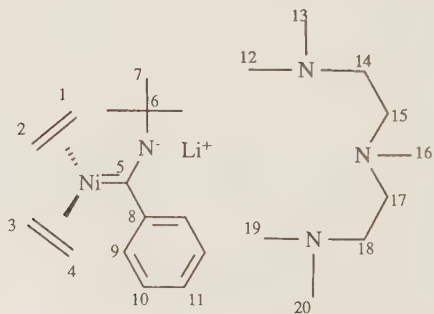
$C_{24}H_{45}LiN_4Ni$	C	H	Li	N	Ni
(455.3)	Ber. 63.31	9.96	1.52	12.31	12.89
	Gef. 63.10	9.78	1.63	12.39	12.88

IR(KBr, $-50^{\circ}C$): 1642 cm^{-1} (w) (C=C)

PMDTA-Schwingungen

1H -NMR (400 MHz, $[D_8]$ -THF, $-80^{\circ}C$)

Kern	δ_H	Multipl.	Int.
1-4	1.93,2.09	m	8
7	1.27	s	9
9	6.98	m	2
10	7.13	m	2
11	6.96	m	1
12,13,	2.12	s	12
19,20	2.3,2.4	m	8
14,15,			
16	2.20	s	3



^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF)

Kern	δ_{C}^{-100}	δ_{C}^{-80}	δ_{C}^{-50}	δ_{C}^{-30}	Multipl.	$^1\text{J}_{\text{CH}}[\text{Hz}]$
1	49.6	~49.3	~45	43.4	t	148
2	41.6	~42.0				
3	40.9	~40.8				
4	36.9	~37.2				
5	255.0	255.6	258.5	260.0	s	-
6	59.0	59.0	58.3	57.8	s	-
7	32.7	32.7	32.4	32.1	q	124
8	155.2	155.3	155.2	155.2	s	-
9	124.3	124.1	124.2	123.8	d	158
	127.2	127.6				
10	128.0	127.9	127.9	128.1	d	158
11	125.2	125.0	124.4	124.3	d	160
12,13	{ 49.3,47.0	{ 46.5,46.2	46.2	46.2	q	133
19,20						
16	{ 43.6	{ 58.2,57.1	58.4	58.5	t	132
14,18						
15,17						
			56	56.3		

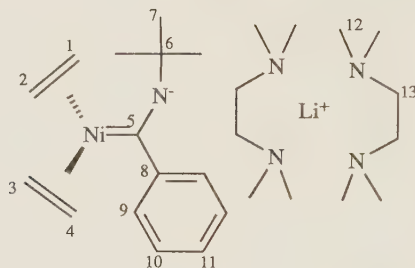
9.6.2 Darstellung von Lithium-bis[N,N'-tetramethylethyldiamin][N-1.1-dimethylethyl(benzaldimin)]bis(ethen)nickel(0) (12)

Zu einer Lösung von 1.17g (15.1 mmol) Phenyllithium in 50 ml Ether werden bei -25°C 1.65 ml (14.6 mmol) $t\text{BuNC}$ und 5.0 ml TMEDA (33.1 mmol) gegeben. Die nunmehr tiefrote Lösung wird für 20 min bei 0°C gerührt, auf -30°C gebracht und mit einer aus 3.23g (14.6 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ hergestellten Lösung von $\text{Tris}(\text{ethen})\text{nickel}(0)$ in 30 ml Ether versetzt. Man rührt noch 30 min bei dieser Temperatur und kühlt zur Kristallisation auf

-78°C. Dabei fallen hellbraune Kristalle aus, die auf einer D3-Fritte gesammelt werden.

Man wäscht zweimal mit kaltem Ether und trocknet die Substanz bei -40°C im HV.

Ausbeute: 3.95g (68 % d. Th.)



¹H-NMR (200 MHz, [D₈]-THF, -30°C)

Kern	δ _H	Multipl.	Int.
1-4	2.1-2.5	m	8
7	1.83	s	9
9	7.55	m	2
10	6.56	m	2
11	6.35	m	1
12	2.15	s	24
13	2.29	s	8

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]-THF)

Kern	δ _C ⁻¹⁰⁰	δ _C ⁻⁸⁰	δ _C ⁻³⁰	Multipl.	¹ J _{CH} [Hz]
1,3	45.8	45.9	43.6	t	152
2,4	39.1	39.5	43.6	t	152
5	256.3	257.3	n.b.	s	-
6	58.5	58.2	57.5	s	-
7	32.2	32.1	31.9	q	125
8	155.3	155.3	155.1	s	-
9	124.3	124.1	123.6	d	157
10	127.1	127.4	128.2	d	156
11	123.6	123.8	124.5	d	159
12	46.5	46.5	46.3	q	133
13	58.9	58.8	58.9	t	132

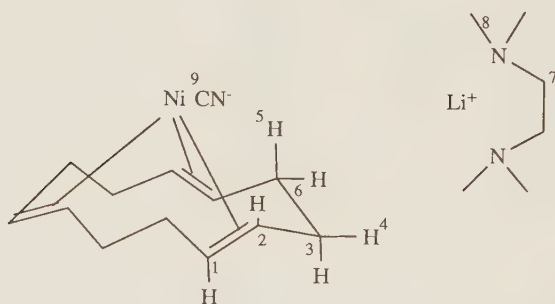
9.7.1 Darstellung von Lithium[N,N'-tetramethylethyldiamin][(E,E,E)-1,5,9-cyclo-dodecatrien]nickel(0)cyanid (13)

Zu einer Lösung von 1.14 g (13.6 mmol) Phenyllithium in 40 ml Ether gibt man bei -20°C 1.55 ml (13.7 mmol) ^tBuNC und 3.0 ml (20.1 mmol) TMEDA. Die nunmehr tiefrote Lösung wird 20 min bei -20°C gerührt und zu einer Suspension von 3.01g (13.6 mmol) Ni(CDT) in 30 ml Ether gegeben. Dabei fällt sofort ein feiner gelber Niederschlag aus. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und sammelt den Niederschlag auf einer D3-Fritte. Man wäscht zweimal mit je 10 ml Ether und trocknet im Hochvakuum.

Ausbeute: 1.85g (36 % d. Th.) gelbes Kristallpulver

$C_{19}H_{34}LiN_3Ni$		C	H	Li	N	Ni
(370.2)	Ber.	61.65	9.26	1.87	11.35	15.86
	Gef.	61.60	9.30	1.83	11.26	16.05

IR(KBr): 2034 cm^{-1} (s) (C=N)



1H -NMR (200 MHz, $[D_8]$ -THF, 27°C)

Kern	δ_H	Multipl.	Int.
1	4.49	m	3
2	3.73	m	3
3	1.21	m	3
4	2.01	m	3
5,6	1.91, 1.65	m	6
7	2.32	s	4
8	2.17	s	12

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -30°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1\text{J}_{\text{CH}}[\text{Hz}]$
1,2	84.8,87.8	d	150,155
3,6	39.9,39.3	t	124
7	58.6	t	132
8	46.3	q	133
9	174.1	s	-

9.7.2 Darstellung von Lithium[N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylentriamin]-[(E,E,E)-1,5,9-cyclododecatrien]nickel(0)cyanid (14)

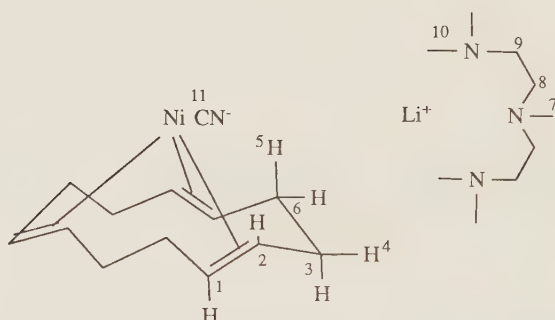
Zu einer Lösung von 970.7 mg (10.8 mmol) Phenyllithium gibt man bei -20°C 1.2 ml (10.6 mmol) $^t\text{BuNC}$ und 5.0 ml (20.0 mmol) PMDTA. Die tiefrote Lösung wird 20 min bei -20°C gerührt und zu einer Suspension von 2.39 g Ni(CDT) in 20ml Ether gegeben. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur, sammelt den Niederschlag auf einer D3-Fritte und wäscht zweimal mit je 10 ml Ether. Die Substanz wird im HV bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 1.45 g (32 % d. Th.) gelbes Kristallpulver



		C	H	Li	N	Ni
(427.2)	Ber.	61.85	9.67	1.62	13.11	13.78
	Gef.	61.69	9.60	1.58	12.96	13.88

IR(KBr): 2035 cm^{-1} (s) (C=N)



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$, -30°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	4.48	m	3
2	3.68	m	3
3	1.97	m	3
4	1.19	m	3
5,6	1.62, 1.89	m	6
7	2.29	s	3
8,9	2.45, 2.36	m	8
10	2.23	s	3

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -30°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1\text{J}_{\text{CH}}[\text{Hz}]$
1,2	87.7,85.5	d	155,150
3,6	39.8,39.2	t	123
7	44.0	q	134
8,9	58.1,55.9	t	133
10	46.1	q	133
11	173.8	s	-

9.7.3 Darstellung von Lithium[N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin]cyanid

Zu einer Suspension von 105.0 mg (3.19 mmol) LiCN in 20 ml Ether gibt man unter Rühren 1.0 ml (6.62 mmol) TMEDA und rührt 3 h bei Raumtemperatur. Der ausgefallene Niederschlag wird über eine D3-Fritte filtriert, zweimal mit Ether gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 451 mg (95 % d. Th.) farbloses Kristallpulver

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{LiN}_3$		C	H	N	Li
(149.2)	Ber.	56.37	10.81	28.17	4.65
	Gef.	56.28	10.77	28.13	4.73

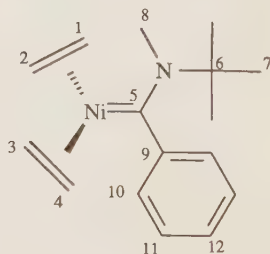
9.8.1 Darstellung von Bis(ethen)[(N-1.1-dimethylethyl-N-methylamino)(phenyl)-carben]nickel(0) (**16**)

Zu einer Lösung von 1.23 g (2.82 mmol) **11** in 20 ml THF werden bei -30°C 0.75 ml (2.86 mmol) 4,7,13,18-Tetraoxa-1,10-diazabicyclo-8,5,5-eicosan (Kryptofix 211) gegeben. Anschließend versetzt man mit einer Lösung von 395 mg (2.8 mmol) CH₃I in 10 ml Ether, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Man erwärmt innerhalb von 1h auf 0°C und entfernt das Lösungsmittel im HV. Der Rückstand wird in 20 ml Pentan aufgenommen und über eine D4-Kühlmantelfritte filtriert. Aus der roten Lösung kristallisieren bei -78°C orangefarbene Prismen, die auf einer D3-Fritte gesammelt und zweimal mit Pentan gewaschen werden. Man trocknet bei 0°C im Hochvakuum.

Ausbeute: 556 mg (68 % d. Th.)

C ₁₆ H ₂₅ NNi		C	H	N	Ni
(290.1)	Ber.	66.25	8.69	4.83	20.24
	Gef.	66.27	8.75	5.10	19.96

MS(70eV/50°C): 289 (1.4%), 261 (24%), 233 (13%), 177 (35%), 118 (57%), 91 (100%)



^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -30°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1-4	2.18,2.39	m	8
7	1.52	s	9
8	2.99	s	3
10,14	6.67	d	2
11,13	7.16	t	2
12	6.92	t	1

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF)

Kern	δ_{C}^{-110}	δ_{C}^{-80}	δ_{C}^{-30}	Multipl.	$^1J_{\text{CH}}[\text{Hz}]$
1,2	50.3	50.4 b	48.6	t	155
3,4	45.8	46.0 b			
5	278.6	279.2	280.4	s	-
6	64.0	63.9	63.9	s	-
7	29.0	29.1	29.4	q	127
8	39.0	38.8	38.4	q	140
9	148.1	148.1	148.1	s	-
10,14	120.6	120.5	120.5	d	159
11,13	128.9	128.8	128.7	d	159
12	124.7	124.6	124.5	d	161

9.8.2 Umsetzung von **16** mit MeNC

Zu einer Lösung von 0.53 g (1.83 mmol) **16** in 10 ml Ether gibt man bei -20°C 0.42 ml (7.35 mmol) MeNC. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und filtriert vom ausgeschiedenen Ni(CNMe)₄ (396 mg, 97%) ab. Die gaschromatographische Analyse des Filtrats ergab 91.0 mg (26.9 %) PhC(Me)=N^tBu .

9.8.3 Umsetzung von **16** mit Sauerstoff

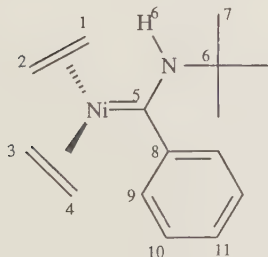
Zu einer Lösung von 0.185 g (0.64 mmol) **16** in 20 ml Toluol leitet man bei -78⁰C 20.0 ml (0.83 mmol) trockenen Sauerstoff und erwärmt innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur. Die gaschromatographische Analyse des Filtrats ergab 72.7 mg (60.0 %) PhC(O)N(Me)(^tBu).

9.9.1 Darstellung von Bis(ethen)[(N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (24)

Zu einer Suspension von 9.13 g (20.1 mmol) **11** in 80 ml Ether gibt man bei -40°C eine Lösung von 2.1 ml (20.4 mmol) Acetylaceton in 20 ml Ether und erwärmt auf 0°C. Man rührt noch 30 min bei dieser Temperatur und filtriert vom ausgeschiedenen Lithiumacetylacetonat ab. Aus der roten Lösung scheiden sich bei -78°C orangefarbene Kristalle ab, die mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit werden. Man wäscht zweimal mit kaltem Pentan und trocknet bei -20°C im HV. Die Substanz kristallisiert mit einem halben Äquivalent PMDTA, welches durch Umkristallisation aus Pentan entfernt werden kann.

Ausbeute: 4.52 g (62.0 % d. Th.) orangefarbene Prismen

$C_{15}H_{23}NNi$		C	H	N	Ni
(276.1)	Ber.	65.26	8.40	5.07	21.27
	Gef.	65.34	8.53	5.26	21.12



^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 27°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.	$J_{\text{HH}}[\text{Hz}]$
1	2.35	m	4	$J_{11}'=14.1$ $J_{12}=10.2$
2	2.21	m	4	$J_{12}'=-1.6$ $J_{22}'=14.1$
5	1.4 0	s	9	
6	9.27	s	1	
8	7.01	m	2	
9	7.18	m	2	
10	7.10	m	1	

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF)

Kern	δ_{C}^{-100}	δ_{C}^{+40}	Multipl.	$^1J_{\text{CH}}[\text{Hz}]$
1,2	49.3	48.3	t	156
3,4	45.0			
5	277.3	276.3	s	-
6	57.3	57.4	s	-
7	29.8	30.1	q	126
8	150.2	150.4	s	-
9	123.2	123.4	d	159
10	128.7	128.5	d	159
11	127.3	127.4	d	161

9.9.2 Umsetzung von **24** mit Ethen

552.6 mg (2.0 mmol) **24** werden in 25 ml Toluol gelöst und in einem 500 ml Autoklaven mit Glaseinsatz unter einem Ethendruck von 100 bar bei 60°C 1h lang gerührt. Aus der klaren Lösung läßt sich **24** unverändert wiedergewinnen.

9.9.3 Umsetzung von **24** mit tert.-Butylisocyanid

Zu einer Lösung von 839.1 mg (3.04 mmol) **24** in 20 ml Pentan gibt man bei -20°C 1.45 ml (12.8 mmol) ^tBuNC, erwärmt langsam auf Raumtemperatur und filtriert vom ausgeschiedenen Ni(CN^tBu)₄ (1.14 g, 96%) ab. Die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute im Filtrat ergab 294.1 mg (60.0%) PhCH=N^tBu.

9.9.4 Umsetzung von **24** mit Sauerstoff

Eine Lösung von 359.2 mg (1.24 mmol) **24** in 10 ml Toluol wird bei -78°C mit 60 ml (2.5 mmol) Sauerstoff versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute im Filtrat ergab 196.5 mg (89.5 %) PhC(O)NH^tBu.

9.9.5 Umsetzung von **24** mit 1.5-Cyclooctadien

Zu einer Lösung von 915.0 mg (3.3 mmol) **24** in 10 ml Ether gibt man bei -20°C eine Lösung von 1.0 ml (8.0 mmol) 1.5-Cyclooctadien 10 ml Ether. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur, rührt noch 1h und kühlt anschließend auf -78°C. Die ausgefallenen

Kristalle werden auf einer D3-Fritte gesammelt und mit Pentan gewaschen. Im Filtrat lassen sich gaschromatographisch 308.2 mg (58.1%) $\text{PhCH=N}^t\text{Bu}$ nachweisen.

Ausbeute: 735 mg (81%) Ni(COD)_2

9.10.1 Darstellung von (Triphenylphosphan)(ethen)[(N-1.1-dimethylethylamino)-(phenyl)carben]nickel(0) (28)

Zu einer Lösung von 1.43 g (5.18 mmol) **24** in 30 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -20°C eine Lösung von 1.34 g (5.11 mmol) Triphenylphosphan in 20 ml Toluol. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend im ÖV stark eingengt. Der Rückstand wird in 30 ml Pentan aufgenommen. Dabei fällt ein roter, feinkristalliner Niederschlag aus, der auf einer D3-Fritte gesammelt wird. Die Kristalle werden zweimal mit Pentan gewaschen und im ÖV bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 2.2g (85.5 % d. Th.) rote Kristalle vom Schmp. 118-120°C (Zers.)

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{NNiP}$		C	H	N	Ni	P
(510.3)	Ber.	72.97	6.72	2.77	11.50	6.07
	Gef.	72.80	6.90	2.88	11.28	6.21

IR(KBr): 3280 cm^{-1} (w) (NH)

1358, 1383 (w) (^tBu)

komplex gebundenes Triphenylphosphan

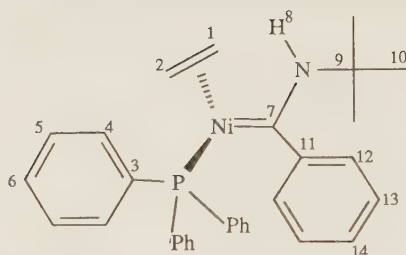
MS: Die Probe zersetzt sich. Es kann nur Triphenylphosphan nachgewiesen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$, 38°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1,2	2.40 b	n.a.	4
4-6	7.25	m	20
12-14			
8	7.37 b	s	1
10	1.27	s	9

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1\text{J}_{\text{CH}}[\text{Hz}]$	$\text{J}_{\text{CP}}[\text{Hz}]$
1	42.8	t	151	15.1
2	40.1	t	150	3.8
3	138.8	s	-	30.3
4	134.2	d	160	13.2
5	128.5	d	160	8.8
6	129.2	d	160	-
7	266.0	s	-	-
9	56.4	s	-	-
10	30.0	q	126	-
11	150.2	s	-	-
12	124.5	d	158	-
13	128.3	d	158	-
14	127.0	d	158	-

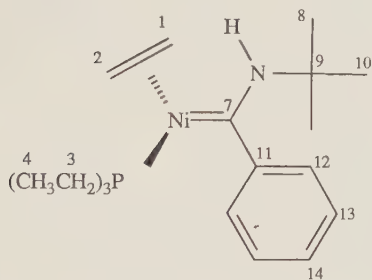


^{31}P -NMR (32.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -Toluol, 38°C) $\delta = 39.1$ s

9.10.2 Darstellung von (Triethylphosphan)(ethen)[(N-1.1-dimethylethylamino)-(phenyl)carben]nickel(0) (27)

Zu einer Lösung von 455.5 mg (1.65 mmol) **24** in 20 ml Pentan gibt man bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 0.24 ml (1.62 mmol) PEt_3 in 5 ml Pentan, wobei sich die Lösung sofort tief dunkelrot färbt. Man erwärmt langsam auf 0°C , engt die Lösung im Vakuum stark ein und kühlt auf -78°C . Die ausgefallenen Kristalle werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, einmal mit wenig sehr kaltem Pentan gewaschen und bei -30°C im HV getrocknet. Bei Raumtemperatur zerlaufen die Kristalle zu einem roten Öl. Ausbeute: 374.6 mg (62 % d. Th.)

$C_{19}H_{34}NNiP$		C	H	N	Ni	P
(366.2)	Ber.	62.32	9.36	3.83	16.03	8.46
	Gef.	62.43	9.40	3.49	16.19	8.32



1H -NMR (200 MHz, $[D_8]$ -THF, 27°C)

Kern	δ_H	Multipl.	Int.
1,2	ü		
3	1.40	m	6
4	0.85	m	9
8	8.22	s	1
10	1.55	s	9
12-14	7.12	m	5

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -30°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1\text{J}_{\text{CH}}[\text{Hz}]$	$\text{J}_{\text{PC}}[\text{Hz}]$
1	31.6	t	148	4.9
2	38.3	t	149	16.3
3	19.9	t	126	18.0
4	8.8	q	126	1.8
7	256.6	s	-	10.4
9	55.8	s	-	-
10	30.0	q	126	-
11	150.5	s	-	1.8
12	123.9	d	158	-
13	128.1	d	158	-
14	126.6	d	160	-

^{31}P -NMR (32.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 38°C) $\delta = 20.6$ s

9.10.3 Darstellung von (Tricyclohexylphosphan)(ethen)[(N-1.1-dimethylethylamino)-(phenyl)carben]nickel(0) (29)

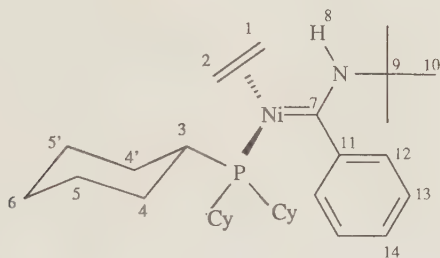
Zu einer Lösung von 1.11 g (4.03 mmol) **24** in 20 ml Toluol gibt man bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 1.12 g (3.98 mmol) Tricyclohexylphosphan in 10 ml THF. Man erwärmt langsam auf RT, rührt noch 3 h bei dieser Temperatur und engt anschließend im ÖV auf ca. 5 ml ein. Nach Zugabe von 30 ml Pentan wird der ausgefallene Niederschlag auf einer D3-Fritte gesammelt, zweimal mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.62 g (76.5 % d. Th.) rotes Kristallpulver vom Schmp. $101\text{-}102^\circ\text{C}$ (Zers.)

$C_{31}H_{52}NNiP$		C	H	N	Ni	P
(528.5)	Ber.	70.46	9.92	2.65	11.11	5.86
	Gef.	70.46	10.00	2.72	10.94	5.82

IR(KBr): 3290 cm^{-1} (w) (NH)

1178 cm^{-1} (s) komplex gebundenes Ethen

komplex gebundenes Tricyclohexylphosphan



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[D_8]\text{-THF}$, 27°C)

Kern	δ_H	Multipl.	Int.
1,2	ü		
3	1.40	m	6
4	0.85	m	9
8	8.22	s	1
10	1.55	s	9
12-14	7.12	m	5

^{13}C -NMR(75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 38°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1\text{J}_{\text{CH}}[\text{Hz}]$	$\text{J}_{\text{PC}}[\text{Hz}]$
1	38.1	t	149	15.6
2	30.5	t	152	5.2
3	36.2	d	123	13.4
4,4'	30.8,31.3	t	130,127	n.a.,4.6
5,5'	28.6,28.5	t	127	n.a.
6	27.4	t	128	-
7	265.0	s	-	10.2
9	56.2	s	-	-
10	30.2	q	126	-
11	150.8	s	-	-
12	124.3	d	158	-
13	128.0	d	158	-
14	126.4	d	158	-

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (32.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 38°C) $\delta = 42.7$ s

9.10.4 Darstellung von Bis(triphenylphosphan)[(N-1.1-dimethylethylamino)-(phenyl)carben]nickel(0) (30)

Zu einer Lösung von 538.0 mg (1.95 mmol) **24** in 10 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -25°C eine Lösung von 1014.0 mg (3.87 mmol) Triphenylphosphan in 10 ml Toluol. Man erwärmt langsam auf -10°C, rührt für eine weitere Stunde und versetzt die tiefrote Lösung mit 10 ml Pentan. Zur Vervollständigung der Kristallisation kühlt man auf -78°C und sammelt die ausgefallenen Kristalle auf einer D3-Fritte. Man wäscht zweimal mit Pentan

^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -30°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
2-4 } 10-12 } 6 }	7.15	m	31
8	1.36	s	9

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 40°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1J_{\text{CH}}[\text{Hz}]$	$\Sigma J_{\text{CP}}[\text{Hz}]$
1	139.3	s	-	31.2
2	134.2	d	161	14.3
3	128.1	d	160	8.8
4	128.3	d	160	-
5	242.2	s	-	27.0
7	55.4	s	-	-
8	29.8	q	126	-
9	151.1	s	-	3.0
10	124.9	d	157	2.3
11	ü			
12	126.0	d	156	-

^{31}P -NMR (32.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -Toluol, 38°C) $\delta = 30.5$ s

9.11.1 Darstellung von [Bis(diisopropylphosphino)ethan][(N-1,1-dimethylethyl)-(benzaldimin)]nickel(0) (33)

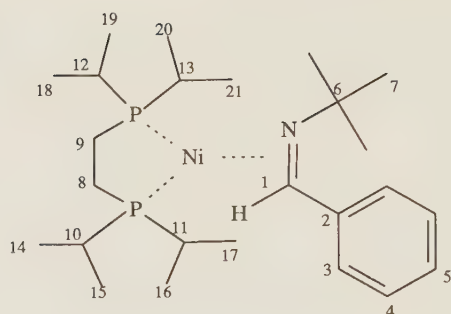
Zu einer Lösung von 861.5 mg (3.12 mmol) **24** in 25 ml Toluol gibt man bei -78°C unter Rühren eine Lösung von 0.95 ml (3.1 mmol) d'ppe in 5 ml Toluol, und erwärmt für 2 h auf -10°C. Man engt die Lösung im HV stark ein und versetzt mit 20 ml Pentan. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird für 1 d auf -78°C gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden auf einer D3-Fritte gesammelt, zweimal mit Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 927 mg (62 % d. Th.) orangefarbene Kristalle, Zers. > 160°C

$C_{25}H_{47}NNiP_2$		C	H	N	Ni	P
(482.3)	Ber.	62.26	9.82	2.90	12.17	12.84
	Gef.	62.40	9.85	2.86	12.10	12.74

IR(KBr): komplex gebundenes d'ppe

MS(120°C/70eV): 481 (M^+ , 44%), 320 (100%), 278 (100%), 236 (66%), 219 (100%), 146 (100%), 57 (63%)



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$, 27°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	5.05	d, $J_{\text{PH}}=8.3\text{Hz}$	1
3	7.27	m	2
4	6.93	m	2
5	6.75	m	1
7	1.25	s	9
10-13	1.63-2.28	m	4
8,9	0.08-1.35	m	28
14-17			
18-21			

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 38°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1J_{\text{CH}}[\text{Hz}]$	$\Sigma J_{\text{CP}}[\text{Hz}]$
1	67.7	d	150	15.8
2	150.4	s	-	2.1
3	124.9	d	156	n.a.
4	128.1	d	156	n.a.
5	121.9	d	159	n.a.
6	56.1	s	-	1.6
7	33.4	q	124	-
8,9	20.7,20.1	t	ü	ü
10-13	{ 23.0,24.8, 26.0,26.3	d	n.a.	n.a.
14-21	{ 16.7,17.4, 18.8,19.7, 20.0,20.4, 21.0,21.1	q	ü	n.a.

^{31}P -NMR (32.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -Toluol, 38°C) δ = 63.6, 65.8 dd; J_{PP} = 66.0 Hz

9.11.2 Darstellung von [Bis(dicyclohexylphosphino)ethan][(N-1,1-dimethylethyl)-benzaldimin)]nickel(0) (34)

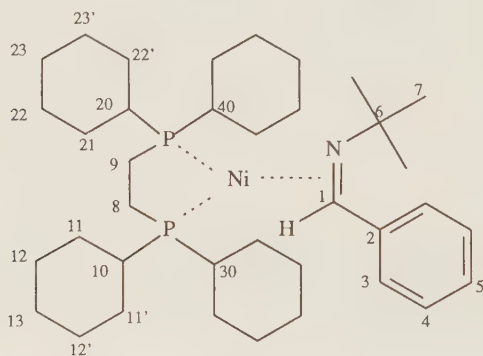
Zu einer Suspension von 1.23 g (2.90 mmol) dcpe in 20 ml Ether gibt man bei -20°C unter Rühren eine Lösung von 913.5 mg (3.31 mmol) **24** in 20 ml Ether, erwärmt innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur und rührt noch 2 h nach. Die Lösung wird auf ca. 20 ml eingengt und mit 20 ml Pentan versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird auf einer D3-Fritte gesammelt, zweimal mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.11 g (61 % d. Th.) gelbes Kristallpulver vom Schmp. 179°C (Zers.)

$C_{37}H_{63}NNiP_2$		C	H	N	Ni	P
(642.6)	Ber.	69.16	9.88	2.18	9.14	9.64
	Gef.	68.70	10.07	1.98	9.15	9.75

IR(KBr): komplex gebundenes dcpe

MS (155°C/70eV): 641 (M^+ , 15%), 480 (92%), 339 (100%), 146 (87%)



^{31}P -NMR (32.4 MHz, $[D_8]$ -THF, 38°C) δ = 57.0, 59.7 dd; J_{PP} = 70.2 Hz

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$, 38°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
1	4.95	d, $\Sigma J_{\text{PH}}=6\text{Hz}$	1
3	7.26	m	2
4	6.75	m	2
5	6.96	m	1
7	1.26	s	9
8-13	1.65	m	48

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$, 38°C)

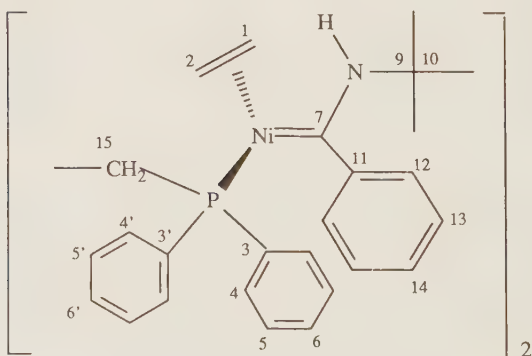
Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1J_{\text{CH}}[\text{Hz}]$	$J_{\text{CP}}[\text{Hz}]$
1	68.3	d	150	16.4, 1.5
2	150.9	s	-	5.2, 1.2
3	125.2	d	156	1.4
4	128.2	d	156	n.a.
5	121.8	d	159	1.6, 1.6
6	56.0	s	-	-
7	33.3	q	124	-
8	21.4	t	130	17.6, 19.8
9	21.9	t	130	17.6, 21.3
10-40	$\left\{ \begin{array}{l} 33.2, 35.7, \\ 36.1, 36.7 \end{array} \right.$	d	ü	ü
11, 11'-	27.7, 27.7,	t	ü	ü
41, 41'-	28.0, 28.1,			
12, 12'-	28.2, 28.3,			
42, 42'-	28.7, 28.8,			
	29.6, 29.7,			
	30.5, 31.1,			
	28.6, 31.3			

9.12 Darstellung von Bis{(ethen)[(N-1,1-dimethylamino)(phenyl)carben]-nickel(0)}[μ-bis(diphenylphosphino)ethan] (40)

Zu einer Lösung von 835.7 mg (3.02 mmol) **24** in 25 ml Toluol gibt man bei -78°C 366.2 mg (1.50 mmol) diphos und erwärmt langsam auf -30°C. Nach 1 h wird bei dieser Temperatur von wenig Ungelöstem über eine D3-Kühlmantelfritte abfiltriert und die tiefrote Lösung mit 30 ml kaltem Pentan versetzt. Man läßt über Nacht bei -78°C stehen, sammelt den ausgefallenen Niederschlag auf einer D3-Fritte und wäscht zweimal mit kaltem Ether. Das Produkt wird bei -30°C im HV getrocknet.

Ausbeute: 905 mg (67 % d. Th.)

$C_{52}H_{62}N_2Ni_2P_2$		C	H	N	Ni	P
(894.5)	Ber.	69.83	6.99	3.13	13.13	6.93
	Gef.	69.83	6.97	2.98	12.40	6.69



¹H-NMR (200 MHz, [D₇]-DMF, -30°C)

Kern	δ _H	Multipl.	Int.
1,2	ü		
4-6	7.0	m	15
12-14			
8	9.20	s	1
10	1.35	s	9
15	ü		

¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₇]-THF, -10°C)

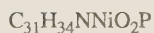
Kern	δ _C	Multipl.	¹ J _{CH} [Hz]	ΣJ _{PC} [Hz]
15,15'	25.5	t	127	n.a.
1	36.5, 36.6	t	151	n.a.
2	41.1	t	152	15.3
3,3'	{ 139.5, 139.5 139.2, 139.1	s	-	26.4, 27.5 24.4, 25.4
4,4'	{ 133.1, 133.0 132.7, 132.6	d	159	13.7, 12.8 11.9, 12.0
5,5'+6,6'	{ 129.7, 129.1 128.6, 128.4	d	156	n.a.
7,7'	265.3, 265.2	s	-	10.2, 8.1
9,9'	56.5	s	-	-
10,10'	30.1	q	126	-
11,11'	163.7, 163.6	s	-	-
12,12'	124.8	d	159	-
13,13'	128.4	d	160	-
14,14'	127.3	d	160	-

³¹P-NMR (32.4 MHz, [D₇]-DMF, 38°C) δ = 32.2s

9.13.1 Darstellung von (Triphenylphosphan)(acetato)[(N-1,1-dimethylethyl)-(benzaldiminium)]nickel(0) (41)

Eine Lösung von 361.2 mg (0.71 mmol) **28** in 5 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 42.8 mg (0.71 mmol) Eisessig in 1 ml Toluol unter Rühren versetzt. Man rührt noch zwei Stunden und kühlt zur Kristallisation auf -30°C. Die ausgefallenen Kristallnadeln werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit wenig Ether gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (79 % d. Th.) hellrote Kristalle vom Schmp. 167°C (Zers.)



(542.3)

Ber.

C

68.66

H

6.32

N

2.58

Ni

10.83

P

5.71

Gef.

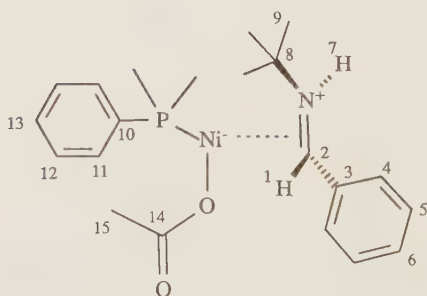
68.53

6.30

2.72

10.84

5.49



^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -30°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.	J[Hz]
15	1.62	s	3	
1	2.82	dd	1	$J_{\text{PH}}=4.3$
4-6 } 11-13 }	6.7-7.5	m	20	$J_{\text{HH}}=8.8$
7	4.92	d	1	
9	1.47	s	9	

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 38°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1J_{\text{CH}}[\text{Hz}]$	$J_{\text{PC}}[\text{Hz}]$
15	24.7	q	125	-
14	177.3	s	-	-
2	44.8	d	163	5.0
3	142.7	s	-	-
4	125.2	d	158	-
5	128.7	d	158	-
6	125.2	d	158	-
8	56.0	s	-	-
9	29.2	q	126	-
10	134.9	s	-	38.6
11	134.6	d	163	12.9
12	128.6	d	161	9.3
13	129.9	d	160	n.a.

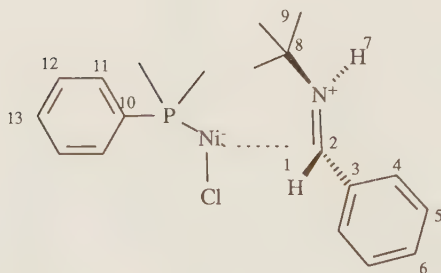
^{31}P -NMR (32.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 38°C) $\delta = 33.6$ s

9.13.2 Darstellung von (Triphenylphosphan)(chloro)[(N-1,1-dimethylethyl)-(benzaldiminium)]nickel(0) (43)

Eine Lösung von 385.0 mg (0.75 mmol) **28** in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 1.6 ml (0.45m, 0.72 mmol) HCl in Ether versetzt. Man rührt noch 15 min und läßt zur Kristallisation bei -30°C stehen. Die ausgefallenen Kristalle werden mit einem Kapillargeheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit Ether gewaschen und im ÖV bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 319 mg (82% d. Th.) orangefarbene Kristalle

$C_{29}H_{31}ClNiP$		C	H	Cl	N	Ni	P
(518.7)	Ber.	67.15	6.02	6.83	2.70	11.32	5.97
	Gef.	67.08	6.08	6.70	2.83	11.22	6.04



^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 27°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	Int.	J[Hz]
1	3.09	dd	1	$J_{\text{PH}}=4.3$ $J_{\text{HH}}=8.8$
4-6 } 10-13 }	6.9-7.5	m	20	
7	4.38	d	1	$J_{\text{HH}}=8.8$
9	1.55	s	9	

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 38°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1J_{\text{CH}}[\text{Hz}]$	$J_{\text{PC}}[\text{Hz}]$
2	47.1	d	162	5.1
3	142.4	s	-	n.a.
4	125.0	d	158	-
5	128.9	d	160	-
6	125.5	d	161	-
8	57.1	s	-	-
9	29.3	q	126	-
10	134.9	s	-	38.6
11	134.3	d	162	12.2
12	128.5	d	162	9.4
13	129.8	d	160	n.a.

^{31}P -NMR (32.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, 38°C) $\delta = 32.4$ s

9.13.3 Darstellung von (Triphenylphosphan)(pentafluorphenolato)[(N-1,1-dimethylethyl)(benzaldiminium)]nickel(0) (42)

Eine Lösung von 452.5 mg (0.89 mmol) **28** in 10ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Lösung von 165.0 mg (0.90 mmol) Pentafluorphenol in 5 ml Toluol versetzt. Nach vier Stunden wird die Lösung auf die Hälfte eingengt, mit 20 ml Pentan versetzt und auf -78°C gekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird auf einer D3-Fritte gesammelt, zweimal mit Pentan gewaschen und Im ÖV getrocknet

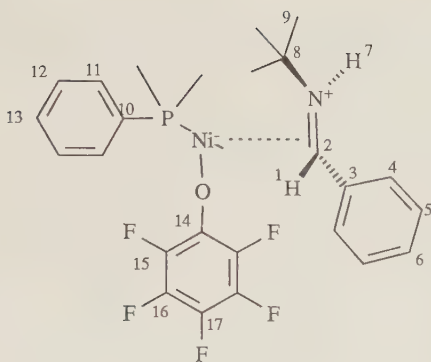
Ausbeute: 378 mg (64 % d. Th.) orangerotes Kristallpulver vom Schmp. 102°C (Zers.)

$C_{35}H_{30}F_5NNiOP$		C	H	F	N	Ni	P
(665.3)	Ber.	63.19	4.55	14.28	2.11	8.82	4.66
	Gef.	63.06	4.74	14.15	1.90	8.90	4.47

IR(KBr): 3310 cm^{-1} (w) (NH)

1375, 1398 cm^{-1} (¹Butyl)

komplex gebundenes Triphenylphosphan



^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$, 38°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1J_{\text{CH}}[\text{Hz}]$	$J_{\text{PC}}[\text{Hz}]$
2	44.9	d	162	5.3
3	142.4	s	-	2.0
4	125.0	d	158	-
5	129.1	d	160	-
6	125.7	d	161	-
8	56.7	s	-	-
9	29.1	q	126	-
10	133.7	s	-	39.6
11	134.5	d	162	12.4
12	128.8	d	161	9.5
13	130.2	d	161	1.6
14-17	breite Linien bei 140 ppm			

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$, 27°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.	J[Hz]
1	3.12	dd	1	$J_{\text{PH}}=4.4$ $J_{\text{HH}}=8.7$
4-6 11-13	6.7-7.3	m	20	
7	4.07	d	1	$J_{\text{HH}}=8.7$
9	1.48	s	9	

$^{31}\text{P-NMR}$ (32.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$, 38°C) $\delta = 31.0$ s

9.13.4 Darstellung von 43 aus Bis(triphenylphosphan)(ethen)nickel(0)

Eine Suspension von 1.21 g (1.97 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 20 ml Toluol wird bei -30°C mit 0.4 ml (2.0 mmol) $\text{PhCH}=\text{N}^t\text{Bu}$ sowie 4.2 ml (0.45m, 1.89 mmol) HCl in Ether versetzt. Man erwärmt langsam auf 0°C , rührt noch 1 h bei dieser Temperatur und filtriert den feinen, roten Niederschlag über eine D3-Fritte ab. Der Niederschlag wird zweimal mit Ether gewaschen und bei Raumtemperatur im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 0.82 g (84.0 % d. Th.) rotes Kristallpulver

9.13.5 Darstellung von **41** aus Bis(triphenylphosphan)(ethen)nickel(0)

Eine Suspension von 1.63 g (2.66 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 20 ml Toluol wird bei 0°C mit 0.55 ml (2.70 mmol) $\text{PhCH}=\text{N}^t\text{Bu}$ sowie 0.15 ml (2.65 mmol) Eisessig versetzt. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur, rührt noch 1h bei dieser Temperatur und versetzt mit 20 ml Pentan. Der Niederschlag wird auf einer D3-Fritte gesammelt, zweimal mit Ether gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.16 g (81 % d. Th.) rotes Kristallpulver

9.14.1 Umsetzung von **24** mit Tetrafluorethen und Triethylphosphan

Zu einer Lösung von 681.9 mg (2.47 mmol) **24** in 20 ml Ether gibt man 0.72 ml (4.94 mmol) PEt_3 und leitet 120 ml (5.0 mmol) Tetrafluorethen ein. Man erwärmt auf -20°C , rührt noch 1h und engt im ÖPV stark ein. Der ölige Rückstand wird mit 10 ml Pentan versetzt und zur Kristallisation auf -78°C gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, einmal mit Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 626.1 mg (51%) $(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{F}_8)$

9.14.2 Umsetzung von 24 mit Tetrafluorethen und 2.2'-Bipyridyl

Zu einer Lösung von 637.8 mg (2.31 mmol) **24** in 20 ml Ether gibt man bei -10°C eine Lösung von 359.0 mg (2.3 mmol) 2.2'-Bipyridyl in 10 ml Ether und leitet unter Rühren 55 ml (2.3 mmol) C₂F₄ ein. Man rührt noch 1 h bei 0°C, wobei sich ein Teil des Produktes in Form rotbrauner Kristallnadeln abscheidet. Zur Vervollständigung der Kristallisation kühlt man auf -78°C. Die Kristalle werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit je 10 ml kaltem Ether gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 585.0 mg (81.0 % d. Th.) BipyNi(C₂F₄)

9.14.3 Darstellung von (η²-Acrylsäuremethylester)(ethen)[(N-1,1-dimethylethylamino)(phenyl)carben]nickel(0) (47)

Zu einer Lösung von 623.6 mg (2.26 mmol) **24** in 30 ml Ether gibt man bei -30°C 0.2 ml (2.22 mmol) Acrylsäuremethylester. Man erwärmt auf Raumtemperatur und versetzt mit 20 ml Pentan. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird auf einer D3-Fritte gesammelt, zweimal mit je 10ml kaltem Pentan gewaschen und bei -10°C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 541 mg (73% d. Th.) gelbe Kristalle

C ₁₇ H ₂₅ NNiO ₂		C	H	N	Ni
(334.1)	Ber.	61.12	7.54	4.19	17.57
	Gef.	61.04	7.60	4.12	17.68

IR(KBr, -40°C): 3220 cm⁻¹ (w) (NH)

1675, 1700 cm⁻¹ (vs) (CO)

1168, 1182, 1213 cm⁻¹ (vs) (C(O)OR)

695, 749 cm⁻¹ (s) (Phenyl)

MS(82°C/70eV): 333(M⁺, 0.5%), 305 (18%), 232 (35%), 219 (25%) 146 (55%), 104 (87%), 55 (100%)

9.15.1 Darstellung von Lithium[N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylentriamin]-[(N-1,1-dimethylethyl)(benzaldimin)](tricarbonyl)nickel(0) (48)

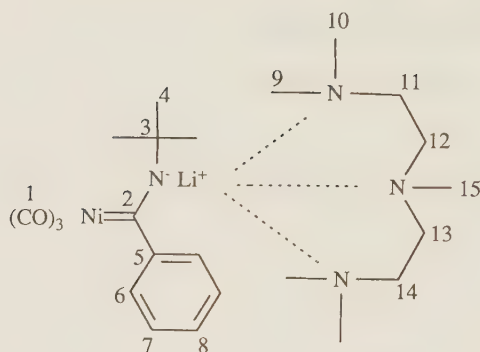
In eine Suspension von 1.27g (2.8 mmol) **11** in 30 ml Ether werden bei -30°C 200 ml (8.4 mmol) Kohlenmonoxid geleitet. Innerhalb von 1h entsteht eine klare, rote Lösung, aus der nach vorsichtigem Einengen und Kühlen auf -78°C farblose Kuben ausfallen. Die Substanz wird mit einem Kapillarheber von der überstehenden Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -30°C im HV getrocknet.

Ausbeute: 1.29g (95 % d. Th.) farblose Kristalle

C ₂₃ H ₃₇ LiN ₄ Ni		C	H	N	Ni	P
(483.2)	Ber.	57.17	7.72	1.44	11.59	12.15
	Gef.	57.12	7.65	1.55	11.36	12.25

IR(KBr, -50°C): 1970, 2052 cm⁻¹ (vs) (ν(CO))

komplexiertes PMDTA



^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -30°C)

Kern	δ_{C}^{-100}	δ_{C}^{-80}	δ_{C}^{-30}	Multipl.	$^1\text{J}_{\text{CH}}[\text{Hz}]$
1	201.6	201.4	200.4	s	-
2	239.1	242.1	248.8	s	-
3	57.7	57.7	57.7	s	-
4	29.7	29.7	29.7	q	127
5	160.0	159.9	159.5	s	-
6	124.6	124.2	123.1	d	157
7	127.7	127.9	128.5	d	158
8	125.5	125.5	125.8	d	162
9,10	46.5,45.8	46.2	46.3	q	132
11,12 } 13,14 }	53.5,57.6, 57.6,58.7	58.7, ~57	58.7, 57.1	t t	132,130

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{-THF}$, -30°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
4	1.38	s	9
6	6.88	m	2
7	7.20	m	2
8	6.97	m	1
9,10	2.15	s	12
11-14	2.31,2.41	m	8
15	2.18	s	3

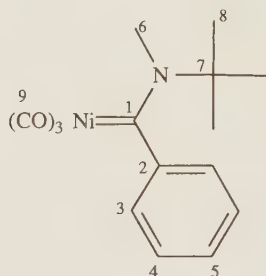
9.15.2 Darstellung von Tricarbonyl[(N-1.1-dimethylethyl-N-methylamino)(phenyl)-carben]nickel(0) (49)

Zu einer Suspension von 352.7 mg (1.22 mmol) **16** in 15 ml Pentan leitet man bei -50°C 90 ml (3.75 mmol) Kohlenmonoxid. Man rührt noch 3 h bei dieser Temperatur, filtriert von wenig ungelöstem über eine D4-Fritte ab und kühlt über Nacht auf -78°C . Die ausgefallenen Kristalle werden mit einem Kapillarherber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit sehr kaltem Pentan gewaschen und im HV bei -50°C getrocknet.

Ausbeute: 245 mg (62 % d. Th.) farblose Kristalle

$C_{15}H_{17}NNiO_3$		C	H	N	Ni
(318.0)	Ber.	56.65	5.39	4.40	18.46
	Gef.	56.80	5.30	4.28	18.35

IR(KBr): 1975, 2051 cm^{-1} (vs) ($\nu(CO)$)



1H -NMR (80 MHz, $[D_8]$ -THF, $-60^\circ C$)

Kern	δ_H	Multipl.	Int.
3-5	6.3-7.0	m	5
6	2.75	s	3
8	1.32	s	9

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -50°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1J_{\text{CH}}[\text{Hz}]$
1	261.7	s	-
2	156.5	s	-
3	119.1	d	159
4	129.2	d	159
5	124.8	d	160
6	66.4	q	-
7	29.5	s	127
8	41.1	q	141
9	197.1	s	-

9.15.3 Darstellung von Tricarbonyl[(N-1.1-dimethylethylamino)(phenyl)-carben]nickel(0) (**50**)

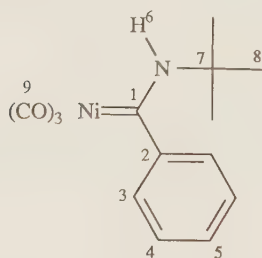
Zu einer roten Lösung von 836.6 mg (3.03 mmol) **24** in 30 ml Pentan leitet man bei -60°C 230 ml (9.6 mmol) Kohlenmonoxid und rührt für 30 min bei dieser Temperatur. Die Lösung färbt sich dabei hellgelb. Man läßt über Nacht bei -78°C stehen und befreit die ausgefallenen Kristalle mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge. Die Substanz wird zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im HV bei -50°C getrocknet.

Ausbeute: 553 mg (60 % d. Th.) farblose Kristalle

$C_{14}H_{15}NNiO_3$		C	H	N	Ni
(304.0)	Ber.	55.32	4.97	4.61	19.31
	Gef.	55.40	5.08	4.70	18.94

IR(KBr, $-50^{\circ}C$): 3270 cm^{-1} (w) (NH)

$1970, 2049\text{ cm}^{-1}$ (vs) ($\nu(CO)$)



1H -NMR (200 MHz, $[D_8]$ -THF, $-30^{\circ}C$)

Kern	δ_H	Multipl.	Int.
3	7.00	m	2
4	7.31	m	2
5	7.20	m	1
6	10.07	s	1
8	1.61	s	9

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -50°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1\text{J}_{\text{CH}}[\text{Hz}]$
1	259.3	s	-
2	156.8	s	-
3	123.1	d	157
4	128.7	d	159
5	127.7	d	160
7	58.7	s	-
8	29.1	q	127
9	198.4	s	-

9.15.4 Darstellung von Dicarboxyl(triphenylphosphan)[(N-1.1-dimethylethylamino)-(phenyl)carben]nickel(0) (51)

Zu einer Suspension von 532.6 mg (1.04 mmol) **28** in 30 ml Ether leitet man bei -70°C unter Rühren 60 ml (2.4 mmol) Kohlenmonoxid. Innerhalb weniger Minuten bildet sich eine klare, gelbe Lösung. Man engt bei -30°C auf ca. 10 ml ein, versetzt mit 20 ml kaltem Pentan und kühlt über Nacht auf -78°C . Die ausgefallenen Kristalle werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im HV bei -20°C getrocknet.

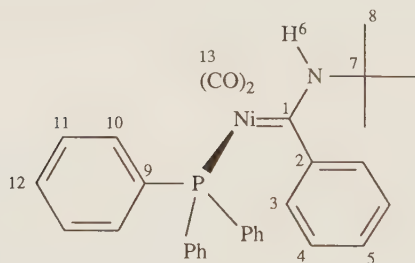
Ausbeute: 410 mg (73 % d. Th.) gelbe Kristalle

$C_{31}H_{30}NNiO_2P$		C	H	N	Ni	P
(538.3)	Ber.	69.17	5.62	2.60	10.91	5.75
	Gef.	69.03	5.70	2.75	10.85	5.66

IR(KBr, $-50^{\circ}C$): 3275 cm^{-1} (vw) (NH)

$1912, 1975\text{ cm}^{-1}$ (vs) ($\nu(CO)$)

MS($55^{\circ}C/70\text{eV}$): Die Probe zersetzt sich. Es können Fragmente wie $PPh_3Ni(CO)_2$, $PPh_3Ni(CO)$ und PPh_3Ni nachgewiesen werden.



^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -30°C)

Kern	δ_{H}	Multipl.	Int.
3-5 } 10-12 }	6.4-7.5	m	20
6	9.62	s	1
8	1.63	s	9

^{13}C -NMR (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -60°C)

Kern	δ_{C}	Multipl.	$^1J_{\text{CH}}[\text{Hz}]$	$J_{\text{PC}}[\text{Hz}]$
1	265.4	s	-	
2	156.5	s	-	
3	122.2	d	159	
4	128.1	d	157	
5	126.1	d	121	
7	57.8	s	-	
8	29.1	q	127	
9	138.4	s	-	27.9
10	134.1	d	161	13.9
11	128.6	d	161	8.7
12	129.4	d	160	-
13	200.9	s	-	3.1

^{31}P -NMR (32.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, -30°C) $\delta = 30.6$ s

Literaturverzeichnis

- 1) a) L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, J. Russ. Chem. Soc. **47** (1915) 776;
b) L. Tschugajew, M. Skanawy-Grigoriewa, A. Posniak, Z. Anorg. Allg. Chem. **148** (1925) 37.
- 2) a) A. Burke, A. L. Balch, J. H. Enemark, J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 2555;
b) G. Rouschias, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A (1971) 2097.
- 3) E. O. Fischer, A. Maasböl, Angew. Chem. **76** (1964) 645; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **3** (1964) 580.
- 4) a) H. U. Reißig, Nachr. Chem. Tech. Lab. **34** (1986) 562;
b) K.-H. Dötz, Angew. Chem. **87** (1975) 672; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **11** (1975) 644.
c) E. O. Fischer, D. Plabst, Chem. Ber. **107** (1974) 3326;
d) S. Fukuoda, M. Ryang, S. Tsutsumi, J. Org. Chem. **36** (1971) 2721;
e) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, J. Organomet. Chem. **102** (1975) 175.
- 5) a) E. O. Fischer, M. Leupold, Chem. Ber. **105** (1972) 599;
b) F. R. Kreissl, C. G. Kreiter, E. O. Fischer, Ang. Chem. **84** (1972) 679; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8** (1972) 643.
c) R. Aumann, E. O. Fischer, Angew. Chem. **79** (1967) 900; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **6** (1967) 879.
d) R. A. Pickering und R. J. Angelici, J. Organomet. Chem. **225** (1982) 253.
- 6) a) F. Fischer, H. Tropsch, Brennstoff-Chemie **7** (1926) 97;
b) F. Fischer, H. Tropsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59** (1926) 830, 832, 923;
c) W. A. Herrmann, Ang. Chem. **94** (1982) 118; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21** (1982) 117.
- 7) W. R. Moser, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969) 1135.

- 8) a) M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* **50** (1978) 27;
b) K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978** 604
- 9) a) T. C. Clarke, C. S. Yannoni, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7787;
b) G. Fink, W. Fenzl, R. Mynott, *Z. Naturforsch.* **40b** (1985) 158.
- 10) J.-L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **141** (1970) 161
- 11) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- 12) a) R. R. Schrock, *Science* **219** (1983) 13;
b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 98;
c) J. C. Hayes, P. Jernakoff, G. A. Miller, N. J. Cooper, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 25.
- 13) D. J. Cardin, B. Cetinkaja, E. Cetinkaja, M. F. Lappert, L. J. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Organomet. Chem.* **44** (1972) C59.
- 14) M. M. Singh, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2699.
- 15) a) W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **72** (1974) 369;
b) W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **55** (1973) C42.
- 16) P. T. Wolczanski, R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 218.
- 17) W. P. Fehlhammer, *Ang. Chem.* **89** (1977) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 641.
- 18) H. Le Bozec, A. Gorgues, D. H. Dixneuf, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2486.
- 19) a) G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R. D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7649.
b) G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 584.
- 20) M. Schöllkopf, F. Gerhard, *Angew. Chem.* **80** (1968) 842.
- 21) G. E. Niznik, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7778.

- 22) G. Wilke, A. Mollbach, unveröffentlicht.
- 23) E. O. Fischer, F. R. Kreissl, E. Winkler, C. G. Kreiter, Chem. Ber. **105** (1972) 588.
- 24) K. R. Pörschke, G. Wilke, Chem. Ber. **117** (1984) 56.
- 25) R. Lecht, Dissertation Universität Würzburg 1987.
- 26) H. Hoberg, G. Burkhart, C. Krüger, Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. **222** (1981) 343.
- 27) F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, S. 97, 4. Auflage, Verlag Chemie Weinheim 1982.
- 28) Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallchemie, S. 251, Teubner-Verlag Stuttgart 1986.
- 29) ³¹⁾ hierin Lit ^{5,6,7)}.
- 30) J. Chatt, R. L. Richards, G. H. D. Royston, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973** 1433.
- 31) C. H. Davies, C. H. Game, M. Green, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1974** 357.
- 32) P. R. Branson, M. Green, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1972** 1303.
- 33) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, A. T. Liu, Chem. Ber. **118** (1985), 2235.
- 34) a) S. Z. Goldberg, R. Eisenberg, J. S. Miller, Inorg. Chem. **16** (1977) 1502;
b) F. A. Cotton, C. M. Lukehart, Progr. Inorg. Chem. **16** (1972) 487;
c) O. P. Anderson, A. B. Packard, Inorg. Chem. **17** (1978) 1333.
- 35) W. K. Dean, R. S. Charles, D. G. Vanderveer, Inorg. Chem. **16** (1977) 3328.
- 36) P. Dapporto, L. Sacconi, Inorg. Chim. Acta **9** (1974) L2.
- 37) J. S. Miller, A. L. Balch, Inorg. Chem. **11** (1972) 2069.
- 38) S. Otsuka, T. Yoshida, Y. Tatsuno, J. Am. Chem. Soc. **93** (1971) 6462.
- 39) a) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, R. L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 7375;
b) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 2127.

- 40) M. G. Thomas, W. R. Pretzer, B. F. Beier, F. J. Hirsekorn, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 743.
- 41) a) W. P. Fehlhammer, D. Achatz, U. Plaia, A. Völkl, *Z. Naturforsch.* **42b** (1987) 720;
b) W. P. Fehlhammer, A. Völkl, U. Plaia, G. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 2031.
- 42) A. Gautier, *Liebigs Ann. Chem.* **146** (1868) 119.
- 43) G. Wilke, A. Mollbach, unveröffentlicht.
- 44) P. M. Treichel, J. P. Stenson, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2563
- 45) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- 46) P. M. Treichel, D. B. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **139** (1977) 21.
- 47) J. P. Freeman *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 5954.
- 48) M. R. Booth, S. G. Frankiss, *Spektrochimica Acta Part A* **26** (1970) 859.
- 49) J. R. Dwig, W. D. George, Y. S. Li, R. O. Carter, *J. Mol. Struct.* **16** (1973) 47.
- 50) a) D. E. J. Arnold, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdoch, D. W. H. Rankin, D. C. J. Skea, R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981** 1349;
b) J. A. Seckar, J. S. Thayer, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 501.
- 51) D. Seyferth, N. Kahlem, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1080.
- 52) G. E. Niznik, W. H. Morrison, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 600.
- 53) G. Stork, S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2178
- 54) E. J. Corey, D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 1075.
- 55) K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **88** (1976) 682;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **15** (1976) 622.
- 56) K. R. Pörschke, G. Wilke, C. Krüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 547.
- 57) K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1972) 565
- 58) M. Englert, Dissertation Bochum 1971.

- 59) G. Wilke, E. W. Müller M. Kröner, P. Heimbach, H. Breil (Studiengesellschaft Kohle m. b. H) Deutsches Patent 1.191, 375 (1965); Chem. Abstr. **63** (1965) 7045.
- 60) B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, Liebig's Ann. Chem. **399** (1966) 1.
- 61) W. Kaschube, Dissertation Bochum 1987.
- 62) a) J. M. Lehn, J. P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 6700;
b) B. G. Cox, H. Schneider, J. Stroka, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 4746.
- 63) M. F. Semmelhack, R. Tamura, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 4099.
- 64) J. P. Collman, R. G. Finke, J. N. Cawsi, J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 2515.
- 65) E. O. Fischer, K. Weiss, C. G. Kreiter, Chem. Ber. **107** (1974) 3554.
- 66) E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus, C. G. Kreiter, Chem. Ber. **106** (1973) 3893.
- 67) B. E. Mann, B. F. Taylor, ¹³C-NMR-Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London 1981.
- 68) E. D. Dobrzynski, R. J. Angelici, Inorg. Chem. **14** (1975) 1513.
- 69) M. J. McGeary, T. L. Tonker, J. L. Templeton, Organometallics **4** (1985) 2102.
- 70) A. J. Schultz, R. K. Brown, J. M. Williams, R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 169.
- 71) C. P. Casey, A. J. Shusterman, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 2417.
- 72) E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller, H. Werner, J. Organomet. Chem. **16** (1969) P29.
- 73) a) E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, J. Chem. Soc.(A) **1971**, 21;
b) B. Crociani, T. Boschi, J. Organomet. Chem. **24** (1970) C1.
- 74) U. Klabunde, E. O. Fischer, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 7141.
- 75) E. O. Fischer, A. Maasböl, J. Organomet. Chem. **12** (1968) P15.
- 76) J. A. Connor, P. D. Rose, J. Organomet. Chem. **46** (1972) 329.
- 77) C. A. Tolman, Chem. Rev. **77** (1977) 313.

- 78) Th. Leven, Dissertation Bochum 1988.
- 79) E. M. Badley, K.W. Muir, G. A. Sim, J. Chem. Soc. Dalton **1976** (1930)
- 80) T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, Inorg. Chim. Acta **10** (1974) 3801
- 81) P. W. Jolly, R. Mynott, Adv. Organomet. Chem. **41** (1981) 257.
- 82) K. Blum, Dissertation Bochum 1978.
- 83) F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1987** S1.
- 84) G. Cardaci, G. Bellachioma, P. Zanazzi, Polyhedron **2** (1983) 967.
- 85) E. O. Fischer, W. Held, J. Organomet. Chem. **112** (1976) C59.
- 86) T. F. Block, R. F. Fenske, J. Organomet. Chem. **139** (1977) 235.
- 87) P. Brant, J. H. Enemark, A. L. Balch, J. Organomet. Chem. **114** (1976) 99.
- 88) G. Bianchi, C. de Micheli, R. Gandolfi, The Chemistry of the doublebonded functional groups, Part II, S. 378, Herausg. S. Patai, J. Wiley sons, N. Y. 1977.
- 89) P. W. Jolly in Comprehensive Organometallic Chemistry Vol. 6, S. 123ff, Herausg. G. Wilkinson, Pergamon Press 1982.
- 90) D. Walther, Z. Anorg. allg. Chem. **431** (1977) 17.
- 91) R. R. Schrock, Acc. Chem. Res. **12** (1979) 98.
- 92) a) E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreissl, Chem. Ber. **110** (1977) 3842;
b) T. J. Burkhardt, C. P. Casey, J. Am. Chem. Soc. **95** (1973) 5833.
- 93) a) P. W. Jolly, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. **88** (1955) 5044;
b) J. Markham, W. Tolman, K. Menard, A. Cutler, J. Organomet. Chem. **294** (1985) 45.
- 94) H. Nakatsuji, J. Ushio, S. Han, T. Yonezawa, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 42.
- 95) G. R. Clark, S. V. Hoskins, T. C. Jones, W. R. Roper, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1983**, 719.
- 96) E. O. Fischer, S. Walz, G. Kreis, F. R. Kreissl, Chem. Ber. **110** (1977) 1615.

- 97) E. O. Fischer, G. Kreis, Chem. Ber. **106** (1973) 2310.
- 98) E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus, C. G. Kreiter, Chem. Ber. **106** (1973) 3893.
- 99) H.-F. Klein, H. H. Karsch, Chem. Ber. **106** (1973) 1433.
- 100) D. J. Sepelak, C. G. Pierpont, E. K. Barefield, J. T. Budz, C. A. Poffenberger, J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 6178.
- 101) S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 5490.
- 102) R. Neidlein, A. Rufinska, H. Schwager, G. Wilke, Angew. Chem. **98** (1986) 643; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **25** (1986) 640.
- 103) C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 1647.
- 104) P. Binger, unveröffentlicht.
- 105) a) G. M. Bodner, Inorg. Chem. **14** (1975) 1932.
- 106) F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84** (1962) 4432.
- 107) a) W. M. Butler, J. H. Enemark, Inorg. Chem. **12** (1973) 540;
b) R. F. Stepaniak, N. C. Payne, Inorg. Chem. **13** (1974) 797.
- 108) E. O. Fischer, J. R. Schneider, J. Organomet. Chem. **295** (1985) C29.
- 109) M. Bigorgne, Bull. Soc. Chim. Fr. **27** (1960) 1986.
- 110) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- 111) K. R. Pörschke, unveröffentlicht.
- 112) K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, Angew. Chem. **85** (1973), 620; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12** (1973) 565.
- 113) M. Schlosser, V. Ladenberger, J. Organomet. Chem. **8** (1967) 193.
- 114) S. D. Ittl, Inorg. Synth. **17** (1977) 117.
- 115) R. E. Schuster, J. E. Scott, Org. Synth. **46**, 75.
- 116) H. Priemer, Dissertation Universität Bochum 1987
- 117) D. M. Adams, Metal-Ligand Related Vibrations, Edward Arnold Ltd, London 1967.

Lebenslauf

Name: Bernd Lothar Marczinke
Geburtsdatum: 16. 07. 1959 in Velbert/Rhld
Eltern: Ilse und Erwin Marczinke

Ausbildung

1966-1969 Gerhard-Hauptmann-Schule Velbert
1969-1978 Städtisches Jungen-Gymnasium Velbert Poststraße
Juni 1978 Reifeprüfung
WS 1978/79 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Düsseldorf
WS 1980/81 Beginn des Biologiestudiums an der Universität Düsseldorf
Juli 1981 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
WS 1982/83 Integriertes Auslandsstipendium am King's College
University of London
Juli 1984 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Aug.1984-Mai 1985 Diplom-Arbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H.-D. Martin am
Organisch-Chemischen Institut der Universität Düsseldorf
Aug. 1985 Beginn der Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. G. Wilke
am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der
Ruhr und gleichzeitiger Wechsel zur Ruhr-Universität
Bochum
Juli 1986 Diplom-Vorprüfung Biologie

